

Série A, 9

N^o d'ordre

9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jean-Auguste TRILLAT

DIRECTEUR DU SERVICE D'ANALYSE ET DE CHIMIE APPLIQUÉE A L'INSTITUT PASTEUR

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DES ALCOOLS PAR L'ACTION DE CONTACT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1901, devant la Commission d'examen.

MM. DUCLAUX, président.
PELLAT,
MOISSAN, } examinateurs.

PARIS

ANC^{te} LIBRAIRIE G. CARRÉ ET C. NAUD

C. NAUD, ÉDITEUR

3, RUE RACINE, 3

—
1901

Série A, 9

N^o d'ordre
9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jean-Auguste TRILLAT

DIRECTEUR DU SERVICE D'ANALYSE ET DE CHIMIE APPLIQUÉE A L'INSTITUT PASTEUR

1^{re} THÈSE. — OXYDATION DES ALCOOLS PAR L'ACTION DE CONTACT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1901, devant la Commission d'examen.

MM. DUCLAUX, président.
PELLAT, } examinateurs.
MOISSAN, }



PARIS

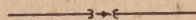
ANC^{te} LIBRAIRIE G. CARRÉ ET C. NAUD

C. NAUD, ÉDITEUR

3, RUE RACINE, 3

1901

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.

<i>Doyen.</i>	GASTON DARBOUX, <i>prof^r</i> . . .	Géométrie supérieure.
<i>Professeur honoraire.</i>	L. TROOST.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	LIPPMANN.	Physique.
	HAUTEFEUILLE.	Minéralogie.
	BOUTY.	Physique.
	APPELL.	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
<i>Professeurs.</i>	GASTON BONNIER.	Botanique.
	DASTRE.	Physiologie.
	DITTE.	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.	Géologie.
	GIARD.	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.	Astronomie physique.
	KENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.	Géographie physique.
	GOURSAT.	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.	Histologie.
	PELLAT.	Physique.
	HALLER.	Chimie organique.
	H. MOISSAN.	Chimie.
	PUISEUX.	Mécanique et Astronomie.
	RIBAN.	Chimie analytique.
	RAFFY.	Analyse et Mécanique.
	LEDUC.	Physique.
<i>Professeurs adjoints.</i>	MATRUCHOT.	Botanique.
	HAUG.	Géologie.
	HADAMARD.	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	P. JANET.	Physique (Enseignement P. C. N.).
<i>Secrétaire.</i>	FOUSSEREAU.	

CHAPITRE I

DES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES

Phénomènes catalytiques et actions de contact. — Résumé des principales théories émises et critiques diverses. — Distinction entre les produits des réactions de contact et ceux de la pyrogénéation.

§ I. PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES ET ACTIONS DE CONTACT. — EXEMPLES DIVERS

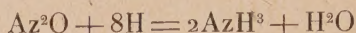
On sait qu'il existe une grande quantité de réactions qui ont lieu en présence de certains corps sans que ceux-ci subissent de transformations apparentes. D'une manière générale, ces réactions ont été désignées sous le nom de *phénomènes catalytiques*.

En dehors de l'expérience classique de l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par la mousse de platine et celle de l'oxydation de l'ammoniaque par une spirale de platine rougie, la chimie nous offre une foule d'autres exemples analogues.

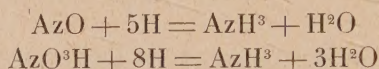
Le brome et l'hydrogène se combinent facilement en présence de la mousse de platine ; la combinaison de l'iode et de l'hydrogène est favorisée également par cette présence.

Un mélange de protoxyde d'azote et d'hydro-

gène passant sur de la mousse de platine légèrement chauffée donne de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque qui se forment d'après la réaction :

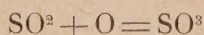


De même, le bioxyde d'azote et l'acide azotique donnent lieu avec l'hydrogène, dans les mêmes conditions, aux réactions suivantes :



Une spirale de palladium portée au rouge et introduite dans un mélange gazeux détonant, formé de gaz de marais et d'air par exemple, en détermine lentement la combustion (1).

L'oxygène sec n'a pas d'action à froid sur l'anhydride sulfureux; mais si l'on fait passer les deux gaz sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, il se forme de l'anhydride sulfurique d'après la réaction bien connue, utilisée aujourd'hui dans l'industrie :



Au contact de l'eau, l'anhydride persulfurique se dissout avec effervescence en dégageant de l'oxygène: la mousse de platine en active la décomposition.

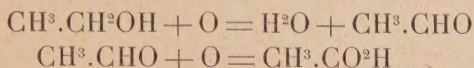
*
* *

Dans le domaine de la chimie organique, les exemples de transformations dues à la présence de

(1) COQUILLON. *Comptes rendus*, t. 83, p. 709.

la mousse de platine sont non moins nombreux que ceux que nous offre la chimie minérale.

L'alcool éthylique est transformé tantôt en aldéhyde, tantôt en acide acétique :



Des réactions analogues ont été signalées pour l'alcool amylique qui sous l'influence de la mousse de platine fournirait de l'aldéhyde valérianique.

Les combinaisons dont la molécule est plus compliquée sont quelquefois dissociées ; c'est le cas de la glycéérine.

L'hydroxylamine, assez stable en solution étendue, se dédouble brusquement en ammoniaque, azote et eau lorsqu'on l'additionne d'un peu de soude et de noir de platine (1).

Si nous envisageons l'ensemble des réactions dues à la présence de la mousse de platine, nous voyons que celle-ci se comporte tantôt comme agent de déshydratation et d'oxydation, tantôt comme agent de dissociation ; l'action est donc générale et variée.

Cette action que nous appellerons, comme beaucoup d'autres auteurs, *action de contact*, est loin d'être spéciale à la mousse de platine. Un grand nombre de substances sont susceptibles de produire des réactions analogues.

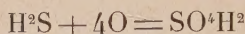
Plusieurs corps décomposent l'ozone sec par leur simple contact sans subir d'altération : par exemple le charbon en poudre, l'argent, les bioxydes de cuivre et de manganèse.

L'eau oxygénée est décomposée non seulement par le platine, mais par l'or, le palladium, l'argent,

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 20, p. 144.

le charbon, l'oxyde ferrique et le massicot sans que ces corps subissent la moindre altération apparente.

L'oxygène de l'air, en présence de l'eau et d'un corps poreux, décompose l'acide sulfhydrique à la température ordinaire avec formation d'acide sulfurique.



Le phosphore d'hydrogène liquide se dédouble sous l'influence de corps pulvérulents et de la térébenthine en phosphore gazeux et en phosphore solide.

L'action de contact du sulfure de carbone sur les mélanges de brome et d'acide acétique et formique a été mise en évidence par Hell et Mulhausen (1). En continuant leurs recherches, les auteurs ont reconnu que le sulfure de carbone ne provoquait pas seulement la formation de produits d'addition mais aussi celle de produits de substitution.

L'oxydation des alcools méthylique et éthylique peut être effectuée non seulement par le platine incandescent, mais aussi par le palladium, le cuivre et une foule d'autres métaux. Nous avons nous-même démontré que certains corps poreux, tels que le coke, des fragments de brique pilée et de porcelaine étaient susceptibles de transformer l'alcool méthylique en aldéhyde méthylique (2).

Le noir de rhodium préparé d'après le procédé de MM. Deville et Debray provoque des effets semblables à ceux du palladium chargé d'hydrogène. Ces savants ont démontré qu'il possédait la propriété de

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, 1879, p. 78.

(2) TRILLAT. Les applications de la formaldéhyde. Carré et Naud, édit., 1896.

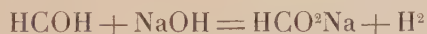
décomposer l'acide formique en acide carbonique et en eau.

Konovalow (1) a étudié l'action du contact de certaines substances inertes telles que la silice, le quartz, le sulfate de baryte, le charbon, le verre porphyrisé sur les vapeurs de quelques éthers d'alcools tertiaires et secondaires. Il a montré l'influence du contact de plusieurs de ces substances solides sur la dissociation gazeuse des éthers expérimentés (2).

Les remarquables travaux de Sabattier sur l'hydrogénation de l'acétylène en présence du nickel rentrent encore dans cet ordre d'idée. D'après l'auteur, il se formerait un hydrure de nickel.

Loew a démontré que l'oxyde cuivreux était susceptible de fournir des réactions dues à son contact (3).

Quand on mélange une solution à 15 pour 100, d'aldéhyde formique avec son volume d'une lessive de soude concentrée, la réaction, nulle à la température ordinaire, fournit à chaud de l'acide formique et de l'alcool méthylique, sans dégagement de gaz. Mais si l'on ajoute un peu d'oxyde cuivreux, il se fait au bout de quelques minutes un vif dégagement d'hydrogène, la température s'élève et il se fait du formiate de sodium :



Il est à remarquer qu'aucun autre oxyde métal-

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 18, p. 2808.

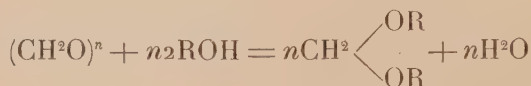
(2) Alexciéff a attribué à la présence de petites quantités de vapeur d'eau plutôt qu'à l'action de contact, les anomalies observées par l'auteur dans la détermination de la densité du bromure d'amyle et dans celle des combinaisons amyliques tertiaires (*Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 18, p. 2898 et 3328).

(3) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 20, p. 144.

lique ne donne lieu à une semblable action de présence sur le mélange en question. Ainsi l'oxyde mercurique est réduit sans dégagement de gaz.

Quelques auteurs considèrent même les réactions dues à la présence de certains agents chimiques tels que l'iode, le phosphore, l'acide chlorhydrique, le chlorure d'aluminium, le nitrobenzène, etc., comme se rattachant aux réactions de simple contact.

En faisant agir le trioxyméthylène sur les alcools de la série grasse en présence de très petites quantités de perchlorure de fer nous avons pu obtenir nous-même toute une série d'acétals d'après la réaction (1).



Cette méthode nous a même permis de préparer un certain nombre d'acétals méthyléniques encore inconnus.

D'autres auteurs ont attribué à la viscosité comme à la porosité la modification de certaines réactions chimiques.

D'après A. Guyard la glycérine en qualité de substance visqueuse est susceptible de provoquer de semblables transformations.

Enfin les travaux récents de Bredig (2) font ressortir que les métaux qui agissent par action de contact à l'état de mousse ou de noir peuvent agir de la même manière lorsqu'ils sont à l'état colloïdal. Le liquide de Bredig est obtenu par la volatilisation du platine sous l'eau. Il n'est pas absolument démontré que le

(1) TRILLAT et CAMBIER. *Bulletin de la Société chimique*, 1894, p. 817.

(2) BREDIG. *Ueber anorganische Fermente*.

produit de la volatilisation soit du platine métallique au lieu d'un oxyde : quoi qu'il en soit, ce liquide offre à un haut degré les propriétés que possède le noir de platine de décomposer des quantités considérables d'eau oxygénée.

§ 2. RÉSUMÉ ET CRITIQUE DES PRINCIPALES THÉORIES SUR LES ACTIONS CATALYTIQUES

Berzélius avait été conduit à admettre l'existence d'une force particulière, l'action catalytique, à laquelle étaient dues les transformations chimiques provoquées par le contact de la mousse de platine et par celui d'autres métaux très divisés.

La conception qu'il avait sur cette action s'étendait jusqu'aux fermentations et il n'est pas inutile d'en faire la remarque après les récents travaux de Bredig⁽¹⁾ sur les ferments inorganiques.

Les théories de Berzélius ont été suivies d'un certain nombre d'autres théories qui reposent sur des observations diverses faites par leurs auteurs.

Quelles que soient les divergences que ces théories offrent entre elles, on peut dire que la plupart des effets dus au platine et aux métaux de ce groupe sont corrélatifs avec la propriété qu'ils ont de condenser les gaz et les vapeurs, et en particulier l'hydrogène, avec un dégagement souvent considérable de chaleur.

Cette condensation varie d'intensité avec l'état du platine; elle est d'autant plus grande que le platine est plus divisé. Elle est donc plus considérable pour la

(1) *Loc. cit.*

moussé de platine que pour des lames de ce métal ; plus considérable encore pour le noir de platine que pour la mousse. Enfin le platine colloïdal qui peut être considéré comme formé d'une émulsion du métal ou de son oxyde extraordinairement divisé produirait encore des effets plus considérables que le noir de platine.

De la Rive admet que le platine se recouvre superficiellement d'une couche d'oxygène qui est réduite, dans une seconde phase de la réaction, par le gaz combustible, régénérant ainsi du platine susceptible de s'oxyder de nouveau. Par ce cycle de réactions successives, on parvient à expliquer l'action pour ainsi dire illimitée de petites quantités de platine.

E.-V. Meyer (1) a cherché à infirmer ou à confirmer cette hypothèse par des expériences. Il a étudié l'action des oxydes de platine : oxyde platineux, oxyde platinique et hydrate platinique, sur des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone en empêchant toutefois une action trop énergique. Il a trouvé que ces deux gaz s'oxydaient simultanément aux dépens de l'oxygène des oxydes platiniques. Le rapport des deux gaz qui sont brûlés varie avec la composition du mélange initial ; dans tous les cas, la proportion volumétrique de l'hydrogène brûlé égale ou dépasse souvent de beaucoup celle de l'oxyde de carbone.

Or, d'après d'autres expériences de l'auteur, faites avec du platine et dans lesquelles l'oxyde de carbone avait été oxydé de préférence, des résultats contraires avaient été obtenus.

E.-V. Meyer conclut que la théorie proposée par de la Rive ne saurait être admise.

(1) *Bulletin Soc. chimique*, 1877, p. 155.

Les actions énergiques dues à la présence du platine, de l'essence de térébenthine et d'une grande quantité d'autres corps avaient fait admettre que les oxydations par entraînement, comme on disait autrefois, pouvaient s'expliquer de la manière la plus simple : au moment où la substance, facilement oxydable, s'oxyde aux dépens d'un des atomes O de la molécule O^2 de l'oxygène libre, le second atome O est rendu actif et peut se fixer sur des corps peu oxydables.

Hoppe-Seyler (1), pour étudier cette action, a fait une série d'expériences dans lesquelles le rôle de l'hydrogène naissant est manifestement celui d'un agent excitant les propriétés oxydantes de l'oxygène.

Voici une expérience qui le démontre : si l'on agite au contact de l'air un mélange de benzène et d'eau avec des lames de palladium chargées d'hydrogène, on obtient entre autres produits une petite quantité de phénol.

Traube (2) rejette cette théorie et fait intervenir la présence de l'eau oxygénée.

Il est d'avis que ce n'est pas un des atomes d'oxygène de la molécule diatomique

OO

devenu libre par suite de la combinaison de l'autre atome avec deux atomes d'hydrogène qui est la cause de ces oxydations. On sait en effet, d'après Remsen, que l'ozone n'oxyde pas l'oxyde de carbone ni à froid, ni vers 300° , température vers laquelle sa molécule condensée O^3 se décompose et donne lieu passagèrement à la formation d'oxygène atomique O.

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 12, p. 1551, t. 16, p. 117.

(2) *Bulletin Soc. chim.*, 1883, p. 438.

D'autre part, la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique peut être effectuée par l'oxygène en présence du palladium chauffé préalablement au rouge et privé d'hydrogène. Dans ce cas encore, il se forme de l'eau oxygénée. L'auteur conclut de ce fait que le palladium peut exciter d'une manière énergique les propriétés oxydantes de l'oxygène sans que cependant il s'oxyde lui-même; il émettait l'opinion qu'il en était de même de tous les excitants de l'oxygène (métaux du groupe platine, oxyde cuivreux, etc.).

Cependant cette hypothèse ne va pas sans quelques contradictions.

L'eau oxygénée, en effet, n'offre aucune des réactions oxydantes de la lame de palladium chargée d'hydrogène et mise en présence d'oxygène. Elle ne bleuit pas l'iodure de potassium amidonné, ne détruit pas l'indigo, ne transforme pas l'oxyhémoglobine en méthémoglobine; elle n'oxyde pas l'ammoniaque en donnant de l'azotate.

Toutes ces oxydations ne sont pas accomplies par l'eau oxygénée, même en présence d'une lame de palladium préalablement chauffée au rouge.

*
* *

Berthelot, dans la quantité de théories faites au sujet des actions de contact, a émis une hypothèse plus justifiée que les précédentes.

Il estime qu'il est difficile de ne pas faire jouer un rôle aux hydrures qui se forment avec un dégagement de chaleur si considérable et aux composés résultant de la condensation et qui sont de véritables oxydes dissociables dont la chaleur de formation est énorme.

Ces composés, par leur état de dissociation, jouent en effet un rôle important dans les actions de contact exercées par le platine, réactions qui résultent sans doute de la formation des composés instables, incessamment détruits et régénérés.

Considérons par exemple l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par le platine. L'hydrogène arrivant au contact du platine se combine à celui-ci en dégageant une certaine quantité de chaleur. L'hydrure ainsi formé étant attaquant à froid par l'oxygène avec production d'eau dégage une nouvelle quantité de chaleur, ce qui élève la température du système. De nouvelles doses d'hydrogène arrivant incessamment reproduisent l'hydrure, puis l'eau, et la température monte continuellement jusqu'à atteindre le degré où le platine rougit et où le mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène s'enflamme de lui-même.

Cette explication est conforme de point en point aux phénomènes que beaucoup de chimistes ont observés dans la réaction du platine sur le mélange tonnant.

§ 3. DIFFÉRENCE ENTRE LES RÉACTIONS DE CONTACT, DE DISSOCIATION ET DE PYROGÉNATION

L'action oxydante par le contact de certains métaux est connue depuis que Davy en 1821 a remarqué qu'une spirale se maintenait incandescente lorsqu'elle était exposée aux vapeurs d'alcool.

L'attention des chimistes n'a pas été attirée vers les phénomènes chimiques qui pourraient résulter de l'action de la spirale de platine incandescente sur d'autres produits : à part quelques exemples, tels que

celui de l'oxydation de l'ammoniaque ou de l'alcool méthylique, la littérature chimique n'offre que des observations excessivement rares.

Par contre les chimistes ont étudié dans un grand nombre de cas l'action de la chaleur sur les vapeurs de divers produits en les faisant passer dans des tubes en cuivre ou en porcelaine.

Nous pensons que dans les résultats obtenus, l'action de contact a souvent joué un rôle qui a passé inaperçu des expérimentateurs.

Quoi qu'il en soit, il y a lieu de montrer par quelques exemples la différence qui existe entre les appareils qui ont servi pour l'étude de la décomposition des corps à l'état de vapeurs et l'appareil fondé sur un nouveau principe que nous allons exposer plus loin.

*
* *

Le procédé le plus simple a consisté à chauffer à la température du rouge sombre ou du rouge vif un tube de cuivre de longueur et de diamètre variables. Au lieu d'un tube de cuivre on a employé aussi des tubes en verre ou en porcelaine. Parfois ces tubes étaient remplis de fragments de verre, de porcelaine, d'amiante, de coke, etc., afin de multiplier la surface de chauffe.

Dans cet ordre d'idées, les phénomènes observés pourraient être classés en deux séries.

Tantôt les résultats obtenus proviennent d'une dissociation, tantôt ils proviennent d'une combinaison.

Précisons notre pensée par des exemples.

L'acide hypochloreux dirigé dans un tube de verre chauffé se décompose en 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène; l'acide iodhydrique, l'hydrogène sulfuré se dissocient en iode, soufre et hydrogène.

L'acide sulfurique au contact des rognures de platine chauffées au rouge se décompose en eau et anhydride sulfurique, puis en oxygène, eau et gaz sulfureux. De même l'acide azotique passant dans un tube de porcelaine chauffé à 300°, se décompose en oxygène, peroxyde d'azote et eau; au rouge on obtient de l'eau, de l'azote et de l'oxygène.

Le chlorure de méthyle chauffé dans une tube de porcelaine porté au rouge se décompose en charbon, en gaz chlorhydrique et en gaz carburé, d'après Dumas et Peligot. Mais le même corps soumis au même traitement par Perrot (1), a donné du méthane, de l'éthylène, de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone et de la naphtaline. Les opérateurs n'avaient pas expérimenté dans les mêmes conditions de température.

Les vapeurs d'iodure d'éthyle conduites dans un tube de porcelaine chauffé au rouge se décomposent avec formation d'hydrogène, d'éthylène, d'iodure d'éthylène et d'iode (Kopp).

L'acide valérique se décompose lorsqu'on le fait passer en vapeur dans un tube chauffé au rouge sombre et renfermant des fragments de pierre ponce. Il fournit beaucoup de gaz renfermant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures (2).

Tous ces résultats sont du domaine de la dissociation.

Mais voici des phénomènes d'un ordre différent.

MM. Troost et Hautefeuille ont produit de l'ozone en faisant passer de l'oxygène dans un tube de por-

(1) PERROT. *Annales de chimie et de physique*, t. 49, p. 94.

(2) HOFFMANN. *Annales de chimie et de pharmacie* (3), t. 77, p. 161.

celaine chauffé à une température voisine de 1400° .

Lorsqu'on fait passer un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène dans un tube de porcelaine ou de verre contenant des fragments de corps poreux on obtient de l'anhydride sulfurique.

M. A. Gautier, en faisant passer des vapeurs d'alcool méthylique dans un tube de porcelaine chauffé dans un bain de soufre, a obtenu de la formaldéhyde.

Les vapeurs d'alcool éthylique conduites dans un tube de verre renfermant une spirale de platine portée au rouge donnent des quantités notables d'aldéhyde acétique.

L'expérience classique qui consiste à oxyder l'ammoniaque démontre la formation d'acide hypoazotique et d'acide azotique.

Que faut-il donc conclure de l'ensemble de toutes ces expériences dont nous pourrions augmenter la liste ?

* * *

Les conclusions qui s'en dégagent sont les suivantes :

Les réactions qui s'opèrent lorsqu'on fait passer les vapeurs d'un corps ou d'un mélange de corps à travers un tube chauffé à haute température sont très diverses.

Tantôt les produits obtenus proviennent de la dissociation ou de la désagrégation de la molécule. Dans ces conditions, il s'est formé des corps qui représentent des termes de plus en plus avancés, c'est-à-dire de moins en moins complexes lorsque la température s'est élevée.

Tantôt il y a eu addition et combinaison molécu-

laire comme c'est le cas pour l'ozone et pour l'anhydride sulfurique.

Tantôt l'action s'est limitée à un terme bien net comme dans le cas de l'oxydation de l'alcool ou de l'ammoniaque.

Les causes qui ont influé sur les divers résultats souvent contradictoires, obtenus par les chimistes, doivent être attribuées à la variation de température et aussi à la nature des tubes ou substances mises en contact.

L'étude des produits dus à la pyrogénéation n'offre d'une manière générale qu'un intérêt secondaire : celle des corps définis qui sont les premiers degrés des actions de contact offre au contraire comme nous le verrons plus loin un grand intérêt. Mais pour une pareille étude il devenait nécessaire de construire un appareil de laboratoire différent de ceux qui avaient été imaginés précédemment par les chimistes qui visaient d'ailleurs dans leurs études un tout autre but que celui que nous poursuivons.

CHAPITRE II

APPAREIL POUR L'ÉTUDE GÉNÉRALE DES ACTIONS DE CONTACT

Conditions que doit remplir un appareil d'étude pour les actions de contact. — Principe d'un appareil nouveau. — Description, fonctionnement de l'appareil et conduite d'une expérience.

§ 1. CONDITIONS QUE DOIT REMPLIR UN APPAREIL POUR L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES A HAUTE TEMPÉRATURE. — PRINCIPE D'UN APPAREIL NOUVEAU.

Henri Sainte-Claire Deville dans ses études sur la dissociation de l'eau s'était servi d'un tube en porcelaine dégourdie poreuse qu'il disposait dans l'axe d'un tube de porcelaine vernissée. L'espace annulaire était rempli de fragments de porcelaine qui prenaient la température des parois.

Dans d'autres cas, il faisait passer un courant d'eau froide dans le tube intérieur tandis que les vapeurs du produit étudié traversaient l'espace annulaire chauffé par la paroi portée extérieurement au rouge.

Un semblable dispositif ne pouvait pas convenir à l'étude que nous nous proposons de faire parce que le contact des vapeurs expérimentées sur la surface chaude était trop prolongé et aurait provoqué la formation de produits de pyrogénéation.

M. Armand Gautier a eu l'ingénieuse idée dans ses recherches sur les combinaisons gazeuses d'utiliser

un tube en porcelaine vernissé intérieurement et extérieurement, qui lui servait de chambre à combustion.

Ce tube était rempli de petites baguettes de porcelaine également vernissées sur toute leur longueur, de façon à présenter aux gaz une surface de chauffe énorme tout en s'opposant par leur masse aux élévations brusques de température. Le volume laissé libre par ces baguettes de porcelaine représentait l'espace offert aux gaz dans la chambre à combustion.

Cet appareil pas plus que le précédent, et pour les mêmes raisons, ne pouvait servir pour l'étude de l'action de contact à haute température.

Toutefois il restait un principe à utiliser dans l'appareil de M. A. Gautier : c'est celui qui consiste à faire passer les gaz dans des espaces excessivement étroits. On verra plus loin la nécessité de l'emploi de cette disposition.

*
* *

En résumé, les conditions à réaliser pour la construction d'un appareil d'étude des actions de contact par la spirale de platine étaient les suivantes :

1° La durée du contact doit être limitée.

L'action du contact doit être pour ainsi dire instantanée, car le produit immédiat formé dès le début de la réaction est susceptible de se décomposer à son tour et nous tombons alors dans le cas des produits résiduels de dissociation.

Expérience. — Le premier terme d'oxydation de l'alcool éthylique est l'aldéhyde acétique ; cette aldéhyde est d'ailleurs obtenue abondamment dans l'action de contact du platine sur les vapeurs de cet alcool en présence de l'air.

Dans un tube en verre de Bohême de 50 centimètres de longueur et d'un diamètre le plus réduit possible, on dispose une longue spirale de platine. Le tube est placé dans un bain d'air formé d'un récipient en tôle, et dont la température peut être élevée à 300-400°. On fait passer dans ce tube des vapeurs d'aldéhyde acétique. Pour cela, on dispose, en avant du tube, un ballon dans lequel on place 20 centimètres cubes d'aldéhyde acétique refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant. Le courant d'air ne traverse pas l'aldéhyde, il passe seulement à la partie supérieure du ballon et, étant donné la tension de vapeur de l'aldéhyde acétique, l'air entraîne ce corps en quantité suffisante.

A l'autre extrémité du tube, on dispose divers flacons contenant de l'eau de chaux et de la soude étendue; un autre flacon situé immédiatement à la sortie du tube contient de l'eau d'aniline, réactif d'une grande sensibilité pour certaines aldéhydes.

Si l'on fait passer le courant d'air dans l'appareil non chauffé on constate immédiatement un dépôt abondant d'éthylidène-aniline. L'eau de chaux ne se trouble pas.

Mais si l'on vient à élever la température du bain d'air dans le voisinage de 300°, l'eau de chaux se trouble par la formation de carbonate et la production en éthylidène-aniline diminue. Si on continue d'élever la température on arrive même à n'avoir que des traces d'aldéhyde et la majorité de ce produit est dissociée avec formation d'acide acétique en petite quantité, d'acide carbonique et de produits carburés.

Un autre exemple de l'influence d'un contact trop prolongé est fourni par celui de l'acide sulfurique.

Si l'on fait passer un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène sur un corps poreux il se forme de l'an-

hydride sulfurique. Si cette action est prolongée il y a dissociation. On pourrait ainsi multiplier les exemples.

Il y a donc lieu dans la construction d'un appareil pour l'étude de l'action du contact de limiter la durée de ce contact, ou ce qui revient au même les surfaces des substances, puisque l'inobservation de ce principe a pour conséquence la dissociation des premiers termes d'oxydation formés.

2° Pour éviter les actions superposées de la dissociation, il est nécessaire qu'après le contact des vapeurs des corps étudiés, ces vapeurs soient immédiatement captées et refroidies.

L'exemple précédent comme d'ailleurs ceux que nous avons cités plus haut indiquent suffisamment qu'une trop grande élévation de température agit comme un contact trop prolongé, c'est-à-dire en provoquant la dissociation.

Dans le cas de l'oxydation des alcools, la réaction dégage toujours une grande quantité de chaleur.

Il en résulte un échauffement considérable des parois du tube qui contient la spirale de platine.

Il peut donc arriver, et l'expérience le confirme, que le premier produit dû à l'action de contact soit dissocié par l'élévation de température des parois ou de la spirale.

Le refroidissement de la partie de l'appareil dans laquelle a lieu la réaction du contact est donc une nécessité.

3° La troisième condition résidait dans l'invention d'un dispositif permettant de provoquer automatiquement l'échauffement de la spirale de platine renfermée dans un tube et son *amorçage*.

Lorsqu'on place une spirale de platine dans un tube de verre et qu'on y fait passer un courant d'air

chargé d'alcool, on arrive à provoquer l'incandescence du platine en chauffant extérieurement le tube de verre. L'incandescence se maintient ensuite d'elle-même sans qu'il soit besoin de chauffer ; c'est à partir de ce moment surtout que se forme le produit d'oxydation.

Or ce procédé qui est bon dans quelques cas, devient inutilisable lorsqu'on opère sur des produits facilement dissociables ou qui ne fournissent pas eux-mêmes assez de chaleur pendant l'oxydation pour maintenir la spirale de platine incandescente. Il faut donc que l'incandescence soit provoquée sans qu'il y ait chauffage extérieur.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons utilisé l'emploi d'un courant électrique dont l'intensité est assez grande pour faire rougir le fil de platine à divers degrés de température. L'emploi du courant électrique permet :

- 1° L'amorçage de l'incandescence ;
- 2° Le maintien de l'incandescence en fournissant un supplément de chaleur lorsque la réaction n'en dégage pas suffisamment ;
- 3° La possibilité de pouvoir porter la spirale de platine à une température donnée.

§ 2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL POUR L'ÉTUDE DES ACTIONS DE CONTACT A HAUTE TEMPÉRATURE

L'appareil se compose d'un tube en verre mince dans lequel se trouve la spirale de platine ; la longueur du tube est de 10 à 15 centimètres et son diamètre de 8 millimètres environ.

Le tube en verre est disposé verticalement ; à sa

partie supérieure s'engage un tube en laiton de 6 millimètres de diamètre extérieur. Les deux tubes sont fixés l'un à l'autre au moyen d'une ligature en caoutchouc ou encore au moyen d'un fragment de tube épais en caoutchouc ; à la partie inférieure du tube en verre se trouve également fixé par le même procédé un tube en cuivre de même dimension.

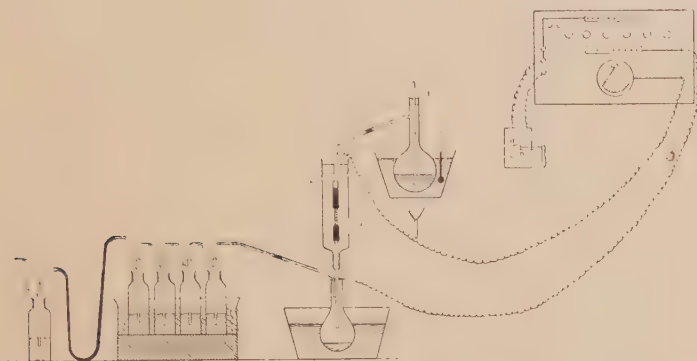


FIG. 1. — Appareil pour l'étude des actions de contact sur la spirale de platine.

Ces deux tubes métalliques sont réunis par la spirale de platine soudée aux deux extrémités.

Toute cette partie du système dont on vient de faire la description se trouve placée dans un récipient cylindrique en verre d'une longueur de 25 à 30 centimètres sur 8 centimètres de large.

Ce récipient est destiné à la réfrigération des vapeurs ayant subi le contact de la spirale incandescente.

Une allonge semblable à celles qui sont employées dans les laboratoires remplit parfaitement le but ; l'extrémité supérieure du tube en cuivre traverse un bouchon en liège qui ferme l'orifice de l'allonge

disposée verticalement tandis que l'extrémité inférieure du tube métallique s'engage dans la partie rétrécie de l'allonge dans laquelle il est maintenu par un autre bouchon en liège d'un plus petit diamètre.

Au moyen de deux tubulures latérales on fait arriver de l'eau par le bas de l'allonge. L'excès de liquide s'écoule par une tubulure supérieure.

En résumé, cette partie de l'appareil qui en est d'ailleurs l'élément fondamental, a pour but d'empêcher une trop grande élévation de la température de la chambre d'oxydation.

Il résulte de ce dispositif que si l'on met en communication les deux tubes de cuivre avec un générateur d'électricité suffisamment intense, la spirale de fil de platine deviendra plus ou moins incandescente.

On voit aussi par l'inspection de la figure que l'entrée des vapeurs à expérimenter dans la chambre à oxydation, peut se faire par le tube de laiton, tandis que la sortie des produits oxydés et condensés s'effectue par le tube inférieur.

*
* *

Il reste à décrire le dispositif employé pour envoyer les produits à l'état de vapeurs dans la chambre à oxydation, la façon dont les produits seront recueillis, enfin le procédé par lequel l'amorçage de l'incandescence de la spirale de platine est obtenu.

Le produit à expérimenter est placé dans un ballon d'une capacité variable selon les cas (100 centimètres cubes à 500 centimètres cubes); ce ballon est chauffé directement à la flamme ou au moyen d'un liquide dans lequel il plonge. Le ballon, dont le col est peu élevé

afin d'éviter une condensation très forte, est muni d'un bouchon à deux trous ; dans l'un de ceux-ci s'engage un tube coudé à angle droit dont chaque branche ne dépasse pas 5 centimètres. La branche extérieure placée juste à hauteur de l'extrémité supérieure du tube de cuivre est reliée à lui par un caoutchouc à vide de 5 à 6 centimètres de longueur. Par l'autre trou passe un tube qui plonge jusqu'au fond du ballon et dont l'autre extrémité peut être en communication avec un flacon contenant de l'acide sulfurique ou avec un flacon contenant de la soude.

La partie destinée à condenser les vapeurs se compose d'un ballon de 200 centimètres cubes de capacité muni d'un bouchon à deux trous dans l'un desquels s'engage l'extrémité inférieure du tube de laiton de la chambre d'oxydation ; l'autre trou est traversé par un tube qui communique avec une série de 5 ou 6 flacons laveurs, les uns vides, les autres contenant de l'eau ou divers réactifs. Le ballon et les flacons sont refroidis au moyen de la glace pilée. L'entraînement du liquide à l'état de vapeurs dans la chambre à oxydation est obtenu par le passage d'un violent courant d'air, provoqué par l'aspiration d'une simple trompe de laboratoire.

L'incandescence de la spirale de platine est produite par un courant électrique passant par le tube de laiton qui joue le rôle à la fois de tube adducteur pour la conduite des vapeurs et de fil conducteur.

La variation du degré d'incandescence dépend naturellement de celle de l'intensité. Avant de se rendre dans la chambre d'oxydation le courant électrique traverse une série de lampes disposées sur une table. Au moyen d'un système de commutateurs on peut faire passer le courant dans une ou

plusieurs lampes de manière à augmenter ou diminuer la résistance électrique. Enfin un ampère-mètre indique l'intensité du courant.

§ 3. — FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL ET CONDUITE D'UNE OPÉRATION

L'appareil étant disposé comme il vient d'être indiqué et selon la figure qui le représente, on procède de la manière suivante lorsqu'il s'agit d'étudier l'action de contact sur les vapeurs d'un corps.

Nous examinerons spécialement le cas de l'oxydation, c'est-à-dire de la déshydrogénation des alcools.

Parmi les alcools, les uns sont facilement entraînés par un simple courant d'air, comme l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, etc.; d'autres, tels que les alcools butyliques, amyliques, nécessitent l'intervention du chauffage qui parfois doit s'élever jusqu'au point d'ébullition du liquide. Enfin, d'autres alcools, tels que ceux de la série grasse en C⁸, le phénylglycol, la saligénine, tantôt bouillent à haute température, tantôt sont solides à la température ordinaire et sont difficilement entraînés par un courant d'air, sans compter qu'un certain nombre d'entre eux sont décomposables sous l'influence de la chaleur.

Nous avons tourné cette difficulté en employant le système d'entraînement à la vapeur d'eau.

Nous avons, en effet, mis en évidence, ainsi qu'on le verra plus loin, cette remarquable propriété des alcools de pouvoir être oxydés par l'action de contact même en présence de grandes quantités de vapeur d'eau.

Il en résulte que selon l'alcool choisi on devra opérer diversement.

Dans le cas d'un alcool à point d'ébullition très peu élevé, c'est-à-dire facilement entraînable par l'air, on opère sur 25 à 100 centimètres cubes que l'on verse dans le ballon d'entraînement. On fait passer un courant d'eau dans le réfrigérant contenant la chambre d'oxydation et on a soin de garnir de glace les récipients dans lesquels se trouvent les flacons destinés à retenir les vapeurs oxydées.

On fait passer alors un courant d'air dans le liquide après avoir déterminé à l'avance le débit d'air fourni par l'aspiration de la trompe.

Après 1 à 2 minutes, on fait passer un courant électrique dans la spirale de platine en ayant soin de commencer par une faible intensité, et l'on augmente cette intensité jusqu'à ce que l'on voie le fil de platine devenir incandescent. A ce moment le phénomène d'oxydation commence.

On supprime alors brusquement l'introduction du courant et on observe si l'incandescence subsiste. Si tel est le cas, l'opération continue sans qu'il soit besoin d'employer le courant électrique, l'oxydation fournissant la quantité de chaleur nécessaire pour le maintien de l'incandescence.

Il reste encore à faire quelques observations au sujet de l'appareil.

Les dimensions du fil de platine qui joue le rôle de substance oxydante doivent être en rapport avec l'intensité du courant dont on dispose. La spirale est confectionnée en enroulant le fil de platine autour d'une petite baguette de verre; les deux bouts sont soudés aux deux extrémités des deux tubes de laiton.

Ce n'est que lorsque cette soudure est faite que

l'on confectionne le joint du tube de verre, c'est-à-dire de la chambre d'oxydation, avec les deux tubes de cuivre portant la spirale de platine. Au lieu d'un fil de platine, on peut employer un fil de palladium, de cuivre ou de tout autre métal.

*
* *

Il est bon de remarquer que les explosions ne peuvent pas se produire dans le courant des opérations. Elles sont limitées dans l'espace de la chambre d'oxydation. Or, comme celle-ci est d'un diamètre très étroit et d'une capacité très restreinte, l'explosion est considérablement atténuée et ressemble plutôt à une déflagration dans les cas rares où il s'en produit. L'explosion ne peut pas se propager en avant ni en arrière de l'appareil parce que les tubes d'adduction sont d'un diamètre encore plus petit que celui de la chambre à air, et que de plus, ils contiennent des fragments de toile métallique qui s'opposent à la pénétration de la flamme.

Les conditions de bon fonctionnement de l'appareil sont ainsi assurées et cela jusqu'à complet épuisement de l'alcool.

On a soin de noter sur l'ampèremètre le degré de l'intensité du courant nécessaire pour amener l'incandescence.

Dans le cas où l'incandescence ne se maintient pas, l'alcool expérimenté n'est pas auto-oxydable (dans les conditions dans lesquelles nous opérons, bien entendu), il y a lieu alors de maintenir le courant électrique pendant toute la durée de l'opération; tel est le cas, par exemple de l'alcool hexylique ou de l'alcool octylique.

A mesure que l'on s'élève dans les séries, il devient utile de chauffer le liquide. A cet effet, le ballon

d'entraînement est placé dans un récipient contenant de l'eau ou de l'huile, selon les cas.

Lorsqu'on opère par entraînement par la vapeur d'eau, on conduit le courant de vapeur dans le ballon renfermant le liquide chauffé à une température de 100° environ.

L'introduction simultanée de l'air se fait par la partie supérieure du ballon. L'aspiration de l'air a pour effet de faciliter l'entraînement du mélange de l'air et de la vapeur d'eau. Dans certains cas, l'opération peut être simplifiée en ajoutant simplement l'eau à l'alcool dans le ballon. On porte le mélange à l'ébullition et on y fait passer le courant d'air.

La durée de l'opération est extrêmement variable, elle dépend aussi de la nature de l'alcool, du mode d'entraînement, de la rapidité du courant d'air, de son état de siccité, de la température du liquide entraîné, de la température extérieure qui influe sur les parois de la partie supérieure du ballon, de la distance qui sépare la surface du liquide du coude de la tubulure latérale, etc.

Une fois l'opération terminée, on met à part le contenu du premier flacon que nous désignerons sous le nom de flacon condenseur. Les contenus des autres flacons disposés à la suite sont réunis, ceux qui contiennent divers réactifs tels que bisulfite de soude, eau d'aniline, soude, eau de chaux, sont mis de côté.

L'analyse qualitative et parfois quantitative des produits obtenus indique la nature et la marche de la réaction étudiée.

*
* *

En résumé, dans la marche des opérations, on a soin de tenir compte des facteurs suivants :

- a) Nature et quantité du corps expérimenté ;
- b) Entraînement (air, vapeur d'eau, gaz) ;
- c) Température à laquelle a lieu l'entraînement ;
- d) Quantité d'air et durée de passage ;
- e) Dimensions de la spirale de platine ;
- f) Intensité du courant et degré d'incandescence ;
- g) Température de l'eau du réfrigérant.

*
* *

Une remarque intéressante est celle que nous avons faite de l'amorçage de la spirale de platine. Celle-ci devient d'autant plus apte à la réaction que son usage a été plus prolongé. Nous supposons que l'état moléculaire du platine subit une modification qui le rend plus apte à exercer l'action de contact. Nous nous proposons de faire de cette question, une étude séparée.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACTION DE CONTACT SUR LES SÉRIES ALCOOLIQUES

Étude des phénomènes catalytiques. — Traitement des produits d'oxydation. — Oxydation des alcools par action de contact. — Importance de cette étude et division.

§ I. PLAN D'UNE ÉTUDE SUR LES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES. — ÉTUDE SUR LES SÉRIES ALCOOLIQUES. — TRAITEMENT DES PRODUITS D'OXYDATION.

Deux faits se dégagent de l'ensemble des expériences et hypothèses que nous avons très brièvement résumées ci-dessus.

Le premier c'est que le nombre des substances de contact qui agissent chimiquement par leur présence est très considérable : il n'est pas limité au platine ni aux métaux de cette série, il embrasse une grande variété de corps. Nous démontrerons ultérieurement que l'oxydation des vapeurs d'alcool méthylique par exemple est non seulement provoquée par le platine ou le cuivre incandescent, mais par un certain nombre de substances inertes telles que le coke, la porcelaine, la brique, etc.

La deuxième observation, c'est qu'aucune des théories émises ne donne pleine satisfaction à l'esprit.

Il y a donc mieux à faire pour le moment que d'en échafauder de nouvelles : c'est d'augmenter le

nombre des observations dont l'ensemble permettra de tirer quelques conclusions nouvelles et d'élargir nos idées sur la chimie des phénomènes de contact.

Si l'on considère les transformations chimiques dues aux actions de contact, depuis celles que nous offre la chimie minérale jusqu'à celles de la chimie biologique, dans lesquelles intervient la présence de certains sels minéraux, on ne peut s'empêcher de reconnaître que les substances qui ont le pouvoir de développer des phénomènes catalytiques sont tellement répandues soit dans les végétaux, soit dans les animaux que les deux règnes des êtres organisés en sont comme pénétrés.

Une grande quantité de semences et de racines contiennent de ces substances agissant par contact ; elles ont pu être isolées et la germination est si intimement liée à leur présence que tout moyen qui annule l'activité catalytique fait aussi disparaître le pouvoir de germer que possédait la substance.

Tous les chimistes connaissent les belles expériences de G. Bertrand dans lesquelles ce savant a démontré que l'action de l'oxydase était intimement liée à la présence du manganèse.

Enfin c'est l'occasion de citer encore les expériences si curieuses de Bredig qui obtient avec des métaux à l'état colloïdal des transformations chimiques bien plus considérables qu'avec la mousse de platine.

Bredig va plus loin : il ne craint point d'établir une analogie entre la fermentation et l'action due au platine colloïdal, et de désigner sous le nom de ferment inorganique les solutions de métaux colloïdaux susceptibles de provoquer par leur simple présence des réactions chimiques.

On voit donc que tous ces phénomènes ont une certaine analogie, qu'il s'agisse de l'action de contact du platine à haute température, de la mousse de platine à froid ou du platine colloïdal; on peut dire qu'étudier l'une de ces actions, c'est acquérir des notions sur le fonctionnement des autres.

Nous nous proposons donc d'étudier au moyen des méthodes et des appareils que nous avons précédemment décrits :

- 1° L'action de contact sur les alcools ;
- 2° Sur les hydrocarbures ;
- 3° Sur l'ammoniaque, l'azote et certains dérivés qui contiennent l'azote ;
- 4° Les synthèses dues à l'action de contact.

Dans le travail actuel nous exposerons les résultats obtenus dans la série des alcools. Il n'y a évidemment pas de raisons qui militent en faveur de ce choix plutôt qu'en faveur des hydrocarbures.

Nous avons commencé notre travail par cette classe de produits parce que les alcools semblent facilement entrer en réaction, et que nos travaux antérieurs nous ont fourni déjà plusieurs observations à leur sujet.

Limités aux alcools, les essais qui vont suivre ont donc pour objet les études suivantes :

- 1° Étude de l'action de contact d'une spirale de platine incandescente sur les alcools de la série grasse et de la série aromatique ;
- 2° Étude et détermination des premiers termes qui en résultent et des conditions qui régissent leur formation.

§ 2. OXYDATION DES ALCOOLS PAR ACTION DE CONTACT. —
IMPORTANCE DE CETTE ÉTUDE. — DIVISION.

Si l'on admet que les substances de contact jouent un rôle important dans la nature, l'étude de la transformation des alcools sous leur influence doit nous apporter des documents intéressants. Les alcools de la série grasse, comme ceux de la série aromatique, ont été souvent indiqués comme des parties constitutives de certains végétaux : parmi les alcools saturés de la série grasse, on a mentionné l'existence des différents termes jusqu'à l'alcool octylique.

Les alcools se présentent toutefois rarement à l'état libre ; ils sont, la plupart du temps, combinés aux acides gras ; la présence d'alcools et d'acides gras libres peut être attribuée, dans la plupart des cas, à une décomposition ou à une saponification d'éthers. Cependant il peut arriver qu'on trouve des alcools libres dans les produits de distillation ; ce cas se présente lorsque la matière première renferme des hydrates de carbone ; c'est ainsi qu'on a trouvé de l'alcool éthylique dans la distillation de roses conservées pendant un certain laps de temps.

L'alcool méthylique, entre autres, est très répandu sous forme d'éther simple ou d'éther composé ; il suffit de se rappeler les nombreuses sources de salicylate de méthyle et les éthers méthyliques et méthyléniques dont la présence a été si souvent constatée dans les huiles essentielles.

Nous avons nous-même signalé la présence de cet alcool dans certaines eaux-de-vie de marc (1).

(1) TRILLAT. *Comptes rendus*, 1899, p. 438.

Sous forme d'acétate, l'alcool éthylique semble constituer le principe odorant des fleurs de *Magnolia Fuscata Andrews*; cependant ce fait n'a pas été confirmé; le butyrate d'éthyle est une partie intégrante de l'essence de *Blanc-Ursine*. L'alcool isobutylique se trouve à l'état d'éther isobutylique dans certains produits de fermentation, à l'état de caproate dans l'essence de cognac; il est également combiné à l'acide angélique et à l'acide tiglique dans l'essence de camomille romaine.

L'alcool hexylique normal combiné aux acides acétique et butyrique se rencontre dans l'essence d'*Heracleum giganteum*, et à l'état d'acétate dans celle d'*Heracleum spondylium*. L'alcool hexylique optiquement actif (alcool méthyl-éthyl-propylique) a été signalé dans l'essence de camomille romaine, sous la forme d'éthers angélique et tiglique.

Les essences d'*Heracleum spondylium* et d'*Heracleum giganteum* renferment aussi de l'acétate d'octyle, et le butyrate d'octyle constitue la presque totalité de l'essence de *Pastinaca sativa*; il doit se trouver également, accompagné d'alcool hexylique, dans l'essence de la fougère mâle.

On pourrait encore citer d'autres exemples: on a signalé la présence d'alcool méthylique dans les fruits d'ombellifère, dans l'herbe, dans le maïs, etc.

Sans vouloir encore établir de comparaison entre ce qui peut se passer dans la nature et le processus d'oxydation des alcools par action de contact, il est cependant utile de remarquer que bon nombre des alcools étudiés plus loin se trouvent répandus dans la nature, tantôt à l'état de liberté, tantôt à l'état de combinaison, tantôt à un état d'oxydation plus ou moins avancé.

L'oxydation de l'alcool méthylique par l'action de

contact est celle qui est la plus connue quoique le mode de formation des produits qui en résultent n'ait pas été clairement indiqué. Tollens (1), Loew (2) et nous-même avons fait à ce sujet un certain nombre d'observations qui ont pu permettre la réalisation de la fabrication industrielle de l'aldéhyde méthylique.

L'alcool éthylique peut provoquer l'incandescence lorsqu'on fait passer ses vapeurs mélangées d'air sur une spirale de platine c'est un fait connu.

Mais il n'existe aucune autre observation concernant les conditions qui régissent les réactions dues à l'action de contact.

A partir de l'alcool éthylique la littérature chimique devient muette au sujet de l'oxydation provoquée par une spirale de platine incandescente sur d'autres alcools.

*
* * *

La formation des aldéhydes acétique et formique sont des faits assez isolés pour que nous ayons pu nous demander si l'oxydation des alcools par les substances de contact était générale.

De plus, on ignorait comment se comporteraient les alcools secondaires.

L'alcool propylique secondaire est le premier terme de la série des alcools qui fournissent des cétones par oxydation au moyen des agents chimiques : l'étude de la réaction par contact est de nature à nous orienter sur le sort des autres alcools secondaires.

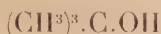
La série butylique :



(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 11, 1685.

(2) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 14, 1629.

nous offre avec le deuxième alcool secondaire le premier terme de la série des alcools tertiaires, le triméthylcarbinol :



elle nous fournit le moyen de nous rendre compte si dans l'action de contact, les produits de l'oxydation d'un alcool tertiaire sont bien ceux que la théorie permet de prévoir.

Les alcools de la série amylique :



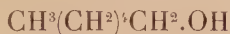
ne sont pas tous d'une préparation facile ; nous nous sommes borné à l'étude des 3 suivants :

L'alcool amylique normal : $\text{C}^4\text{H}^9.\text{CH}^2.\text{OH}$

L'isobutylcarbinol : $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$

L'alcool amylique tertiaire : $(\text{CH}^3)^2.(\text{C}^2\text{H}^5).\text{C}.\text{OH}$

Dans la série hexylique, nous avons pris l'alcool le plus connu (alcool hexylique normal) :



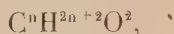
Enfin nous avons choisi dans les séries heptylique, octylique, etc., les alcools les plus faciles à se procurer.

Comme on le sait, les alcools non saturés sont caractérisés par une double valence qui relie deux atomes de carbone. Il était du plus grand intérêt de se rendre compte de l'influence de l'action de contact sur les corps de cette série et, comme exemple, nous avons choisi l'alcool allylique :



Jusqu'à présent nous n'avons envisagé dans la liste des alcools dont nous donnons la nomenclature que des alcools monovalents.

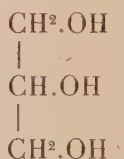
Si des alcools caractérisés par un seul groupe hydroxyle, nous passons aux alcools qui en possèdent deux, par exemple à ceux de la forme :



nous pourrions nous demander comment s'effectuera l'oxydation: On voit, en effet, par l'inspection de la formule développée, que l'oxydation peut se porter sur l'un des deux hydroxyles ou sur les deux à la fois.

Dans la série des alcools plurivalents, nous avons étudié le glycol éthylénique et le glycol propylénique, tous deux d'une préparation facile.

Mais si l'action est complexe pour le glycol, elle le sera davantage pour un alcool de la forme de la glycérine :



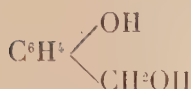
lequel fonctionne à la fois comme glycol biprimaire et comme alcool secondaire et peut théoriquement donner par oxydation une cétone et des aldéhydes.

Dans la série aromatique, il est moins facile de se procurer une grande variété d'alcools ; nous avons pu cependant expérimenter sur des types choisis dans les principales séries.

Parmi les alcools monovalents saturés, nous avons choisi les alcools benzylique et cuminique :



L'alcool *o*-oxybenzylique :



nous a servi comme type d'alcool phénol et l'alcool cinnamique :



comme type d'alcool non saturé. ¹

Mais ce n'est pas tout.

L'étude de l'oxydation des alcools nous amène forcément à nous occuper de l'action de contact sur quelques dérivés simples des alcools : aldéhydes, éthers, etc. Une pareille étude devenant dès lors compliquée, nous avons simplement voulu posséder une notion de cette action et nous nous sommes adressé à un nombre restreint de produits de la série éthylique (bromure et iodure d'éthyle, acétate d'éthyle, etc.).

Voici du reste le tableau des alcools sur lesquels nous avons expérimenté.

NOMENCLATURE DES ALCOOLS EXPÉRIMENTÉS

ALCOOLS MONOVALENTS

Alcool méthylique.	$\text{CH}^3.\text{OH}$
Alcool éthylique.. . . .	$\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$
<i>Série propylique</i> $\text{C}^3\text{H}^7.\text{OH}$	
Alcool propylique normal:	$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool isopropylique	$\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3.$
<i>Série butylique</i> $\text{C}^4\text{H}^9.\text{OH}$	
Alcool butylique normal (propylcarbinol). . .	$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool isobutylique (isopropylcarbinol).. .	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH} < \\ \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{array}$
Alcool butylique secondaire (méthyléthylcarbinol).	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3.\text{CH}^2 > \end{array} \text{CH}.\text{OH}$

Alcool butylique tertiaire (triméthylcarbinol).	$(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{OH}$
<i>Série amylique</i> $\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{OH}$	
Alcool amylique normal (avec le groupe butyle normal).	$\text{C}^4\text{H}^9.\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool amylique de fermentation (isobutylcarbinol).	$(\text{CH}^3)^3\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool amylique secondaire (diéthylcarbinol).	$\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix} > \text{CH}.\text{OH}$
Alcool amylique tertiaire (diméthyléthylcarbinol).	$\begin{matrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix} > \text{C}.\text{OH}$
<i>Série hexylique</i> $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{OH}$	
Alcool hexylique normal.	$\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^2.\text{OH}$
<i>Série heptylique</i> $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}$	
Alcool heptylique normal.	$\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^5\text{CH}^2.\text{OH}$
<i>Série octylique</i> $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$	
Alcool octylique primaire.	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^6\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool octylique secondaire.	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}^3$

ALCOOLS NON SATURÉS ET ALCOOLS PLURIVALENTS

<i>Alcool non saturé.</i>	
Alcool allylique.	$\text{CH}^2 : \text{CH}.\text{CH}^2.\text{OH}$
<i>Alcool bivalent.</i>	
Glycol éthylénique.	$\begin{matrix} \text{CH}^2.\text{OH} \\ \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{matrix}$
Glycol propylénique.	$\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{OH}$
<i>Alcool plurivalent et secondaire.</i>	
Glycérine.	$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$

ALCOOLS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

<i>Alcool monovalent saturé.</i>	
Alcool benzylique.	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{OH}$
Alcool cuminique.	$\text{C}^3\text{H}^7.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}$
<i>Alcool non saturé.</i>	
Alcool cinnamique.	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH}^2\text{OH}$
<i>Alcool phénolique.</i>	
Alcool oxybenzylique.	$\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{OH}$
<i>Alcool plurivalent.</i>	
Phénylglycol.	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}^2.\text{OH}$

DÉRIVÉS DIVERS

Divers éthers et dérivés des alcools de la série grasse.

§ 3. TRAITEMENT DES PRODUITS DE L'OXYDATION DES ALCOOLS PAR L'APPAREIL

Après chaque opération, les produits entraînés sont répartis dans le ballon condenseur ainsi que dans les autres flacons refroidis ou contenant soit de l'eau, soit des réactifs.

Cette répartition du produit entraîné et partiellement oxydé dans ces divers récipients est très variable. Elle dépend de la volatilité de l'alcool choisi et de celle de l'aldéhyde formée.

L'opération est conduite de telle sorte que l'on évite la formation de l'acide carbonique et en général celle de produits acides. La présence de l'acide carbonique est signalée par le flacon contenant l'eau de chaux, la présence d'un acide dont la constitution correspond souvent à celle de l'aldéhyde est signalée par les indicateurs en attendant que l'analyse fournisse, s'il y a lieu, les renseignements complémentaires.

Mais la formation de produits acides peut être partiellement évitée, car, comme nous le verrons plus loin, elle est postérieure à celle de l'aldéhyde.

Dans la plupart des cas, on obtient donc de l'alcool non transformé mélangé avec une petite portion variable d'aldéhyde correspondante.

Il s'agit maintenant de séparer et de caractériser cette aldéhyde.

Tantôt l'aldéhyde est directement éliminée par une simple distillation, exemple : l'aldéhyde acétique. Tantôt elle est d'abord isolée en passant par sa combinaison bisulfite.

La combinaison bisulfite est obtenue par les

procédés connus de laboratoire; l'aldéhyde est régénérée en chauffant la combinaison bisulfite avec précaution en présence du carbonate de potasse ou de l'acide sulfurique étendu, selon les cas.

Lorsque l'aldéhyde est en quantité suffisante, le point de distillation suffit pour l'identifier mais il arrive souvent que le point de distillation est faussé par la présence de l'eau ou de l'alcool. Comme pour procéder à des rectifications bien faites, il faut des quantités notables de produits, mais que, dès lors, la préparation de ces aldéhydes devient longue et dispendieuse, nous avons cherché à caractériser ces dernières par plusieurs méthodes.

Toutes ces méthodes sont loin d'avoir la même valeur.

Nous avons employé le nitrate d'argent ammoniacal pour reconnaître la présence de corps réducteurs mais non pour caractériser les aldéhydes. Le nitrate d'argent ammoniacal était préparé en faisant une solution aqueuse de nitrate d'argent à 10 pour 100 additionné de la même quantité de solution de soude à 10 pour 100 et d'ammoniaque sans excès.

2° Le bisulfite de rosaniline nous a également servi à reconnaître la formation de produits réducteurs ou aldéhydiques. Ce réactif pour nos essais qualitatifs n'a eu qu'une valeur secondaire.

3° Nous avons chauffé des prises d'essai avec de la soude ou de la potasse; à chaud il s'effectue une polymérisation de l'aldéhyde et le liquide clair ne tarde pas à jaunir et à devenir trouble. Cette réaction est caractéristique pour beaucoup d'aldéhydes à l'état de liberté, mais elle ne les différencie pas; elle n'est pas fournie par l'acétone.

Les deux principales réactions dont nous nous sommes servi pour toutes les aldéhydes sont celles

qui sont fournies par la phénylhydrazine et l'aniline.

Un grand nombre d'hydrazones et de combinaisons avec l'aniline sont du reste connues et nous avons pu faire l'identification de l'aldéhyde par la comparaison des points de fusion de ces composés.

Pour les obtenir, nous avons simplifié la méthode indiquée par les chimistes qui se sont occupés de la préparation de ces corps : nous avons mis simplement en présence les solutions aqueuses des réactifs à l'état de base et non à l'état de sel, en l'absence d'acide par conséquent; en opérant dans ces conditions, le précipité qui se fait ne s'agglomère pas aussi facilement : il est généralement formé de cristaux qui, après quelques lavages et recristallisations, peuvent être soumis à la détermination du point de fusion.

L'eau d'aniline pour caractériser les aldéhydes est d'un usage plus commode et plus sûr que la réduction du nitrate d'argent ammoniacal. Voici comment il faut procéder.

On agite 25 grammes environ d'aniline pure avec 1 litre d'eau distillée et on filtre sur du papier mouillé qui retient les gouttelettes huileuses. Pour se servir de ce réactif, on en verse 5 à 6 centimètres cubes dans un tube à essai et on ajoute une à deux gouttes du liquide à essayer. On a soin d'agiter vivement : le liquide trouble immédiatement et donne un précipité blanc (1) lorsque l'aldéhyde est en proportion notable, le précipité se fait plus lentement lorsque le liquide en contient moins de 10 pour 100. Le précipité peut n'apparaître quelquefois qu'après 12 heures : la sensibilité du réactif, d'après nos

1. Dans le cas des aldéhydes supérieures on obtient une émulsion blanche.

essais, pour certaines aldéhydes de la série grasse
peut être évaluée à $\frac{1}{20000}$ (1).

L'ensemble de ces réactions qui ont été répétées
pour chaque essai suffit donc pour éviter toute
équivoque au sujet de l'identité des corps obtenus.

(1) TRILLAT. *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, 1893, p. 891.

CHAPITRE IV

ALCOOL MÉTHYLIQUE

Historique. — Étude des produits d'oxydation. — Influence de l'air.
— Influence de l'eau : appareil d'étude pour la détermination de l'incandescence. — Influence des corps poreux : appareil d'étude.

§ 1. HISTORIQUE

Tous les ouvrages de chimie signalent une expérience qui consiste à mettre une spirale de platine, préalablement chauffée, en contact avec les vapeurs d'alcool méthylique contenu dans un verre à pied. On voit le platine se maintenir incandescent tant que l'alcool subsiste dans le verre à pied et fournit des vapeurs. Ce phénomène d'incandescence est dû à l'oxydation des vapeurs d'alcool méthylique qui, en présence de l'air, fournissent de l'aldéhyde méthylique :



Cette réaction a été observée bien longtemps avant Hoffmann, auquel on attribue la découverte de ce corps. Mais on doit reconnaître que c'est lui qui, le premier, en s'appuyant sur l'observation du phénomène cité plus haut, parvint à isoler une petite quantité d'aldéhyde.

Le procédé d'Hoffmann (1) consiste à faire passer des vapeurs d'alcool méthylique à travers un tube de platine chauffé au rouge sombre.

M. Armand Gautier a indiqué un autre procédé qui consiste à faire passer des vapeurs d'alcool méthylique dans un tube horizontal chauffé dans un bain de soufre fondu.

Tollens et Læw cherchèrent à modifier le procédé d'Hoffmann pour obtenir de plus grandes quantités de formaldéhyde : une longue discussion s'engagea même entre eux sur la meilleure méthode à suivre pour atteindre ce but.

Il ressort de la discussion de ces savants que les plus petits détails influent d'une manière extraordinaire sur la marche de l'oxydation de l'alcool méthylique.

L'appareil consistait en un flacon contenant de l'alcool méthylique traversé par un courant d'air. Cet air, chargé de vapeurs d'alcool méthylique, traversait un tube de platine chauffé au rouge sombre et relié à des flacons convenablement refroidis. Les vapeurs se condensaient dans l'appareil et l'on obtenait ainsi à côté de l'alcool méthylique une petite quantité de formaldéhyde en dissolution (2).

Le tube en platine fut ensuite remplacé par un tube en verre contenant du platine (3). Læw remplaça le platine par du cuivre sous forme de cuivre métallique en toile.

Ces modifications constituaient déjà un perfection-

(1) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, t. 11, p. 1685.

(2) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, t. 15, p. 1629.

(3) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, t. 20, p. 141.

nement, eu égard à la difficulté de l'obtention du produit final.

Tollens (1) fit cependant remarquer la difficulté de cette méthode.

A côté des rendements qui peuvent être nuls avec la moindre variation d'un des facteurs de l'expérience, le procédé est susceptible de fournir des explosions. La cause de ces explosions est due au contact de l'air saturé d'alcool avec la toile de cuivre portée au rouge. L'explosion se produit surtout dans le récipient récepteur.

Tollens (*loc. cit.*), dans ses discussions avec Lœw à propos des meilleures conditions de marche de l'appareil, indique que sa méthode est plus commode que celle proposée par ce dernier.

De l'ensemble des considérations publiées par Hoffman, Tollens et Lœw, on se rend compte qu'il semblait difficile d'obtenir en grand un produit que l'on avait tant de peine à obtenir en petite quantité.

Nous avons commencé à étudier un procédé pratique de préparation de formaldéhyde en 1887 (2). Nous avons cherché d'abord à remplacer le tube en verre de Bohême par un tube métallique. Le cuivre est le métal qui a semblé nous donner les meilleurs résultats. Les deux plus grands obstacles pour la production de l'aldéhyde formique en grand étaient le danger d'explosion et la difficulté de pouvoir oxyder beaucoup d'alcool à la fois.

Dans ce but, nous avons remplacé le courant d'air par un jet conique de vapeurs alcooliques. L'alcool méthylique chauffé sous pression s'échappe par un

(1) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, t. 14, 2134.

(2) WURTZ, 2^e supplément. fasc. 34.

petit orifice et se trouve projeté contre la substance oxydante. Par cette simple disposition, on comprend sans peine que tout danger d'explosion est évité, puisqu'il y a solution de continuité entre le récipient d'alcool et le corps incandescent, et ensuite, que la pulvérisation permet de soumettre à l'oxydation une quantité d'alcool beaucoup plus grande que l'entraînement par l'air.

En même temps nous avons constaté que plusieurs autres substances poreuses, telles que le charbon de cornue, le coke, la porcelaine, la brique pilée, etc., étaient susceptibles de provoquer la même oxydation.

La fabrication de l'aldéhyde formique par l'action de contact est rentrée aujourd'hui dans le domaine de l'industrie chimique et il devenait inutile de démontrer par de nouveaux essais effectués en petit le phénomène d'oxydation,

*
* *

Mais dans cette réaction il y avait plusieurs points encore obscurs à élucider et il était utile d'en faire une étude.

L'expérience nous apprend que si l'on fait passer des vapeurs d'alcool méthylique mélangées d'air sur une spirale de platine ou un cylindre de toile de cuivre chauffé et si l'on recueille les produits liquides condensés, la composition chimique de ceux-ci est extrêmement variable.

L'analyse qualitative du liquide indique qu'il est constitué par un mélange d'eau, d'alcool méthylique, de méthylal, d'aldéhyde formique et d'une petite quantité de produits acides. L'analyse quantitative effectuée par des procédés que nous décrirons plus loin, dé-

montre que la proportion de méthylal peut varier de 0 à 50 pour 100 du poids de formaldéhyde ; la proportion de celle-ci peut même être réduite à zéro.

Il est donc extrêmement intéressant de se rendre compte des causes qui déterminent ces variations, car les résultats acquis pourront être appliqués à l'étude de l'oxydation d'autres alcools.

Il est non moins intéressant d'examiner si, en l'absence d'air, les vapeurs d'alcool méthylique sont susceptibles d'être transformées sous l'influence de la spirale de platine.

Un troisième point qu'il est important d'étudier est celui de l'action de l'humidité sur l'oxydation, c'est-à-dire sur l'incandescence de la spirale de platine.

En effet, Tollens et Lœw dans leur discussion à propos du meilleur dispositif d'un appareil à oxydation pour les vapeurs d'alcool méthylique, insistent beaucoup sur l'influence de la présence de l'eau dans l'alcool.

En quatrième lieu, il est utile de se renseigner sur les conditions dans lesquelles l'incandescence d'un fil de platine peut se produire.

Enfin pour élargir le cercle des conclusions, il y a lieu de se rendre compte si les phénomènes d'oxydation que nous aurons constatés dans nos essais peuvent être reproduits par d'autres corps agissant par simple contact à haute ou à basse température.

Les questions qu'il s'agit d'examiner peuvent donc être résumées ainsi :

1° Étude des produits formés pendant l'oxydation en faisant varier la température et le degré d'incandescence ;

2° Action de l'air ;

3° Étude de l'influence de l'eau sur l'oxydation par contact et sur la détermination de l'incandescence ;

4° Action de diverses substances de contact sur les vapeurs d'alcool méthylique.

§ 2. ÉTUDE DES PRODUITS FORMÉS PENDANT L'OXYDATION

Nous avons déjà plusieurs fois signalé dans nos travaux antérieurs que la production de formaldéhyde était accompagnée d'autres produits tels que le méthylal, l'acide acétique, etc.

On peut du reste se rendre compte que l'aldéhyde formique du commerce, autrement dit que le produit que nous avons désigné sous le nom de *formol* (1), contient des quantités plus ou moins grandes de méthylal et offre une réaction légèrement acide au papier de tournesol.

Expériences. — Nous avons voulu nous rendre compte des conditions dans lesquelles ces composés se formaient et quelles étaient approximativement les températures favorables à leur production.

Nous avons pour cela fait passer sur une spirale de platine plus ou moins chauffée un mélange de vapeurs d'alcool et d'air et nous avons analysé les produits de la réaction.

Nous avons opéré à 100°-200° (2) ; au rouge sombre

(1) Nous avons en effet désigné sous le nom de *formol* l'ensemble des produits obtenus par l'oxydation de l'alcool méthylique.

(2) Il n'a pas été fait d'expérience intermédiaire entre cette température et le rouge sombre ; ainsi que nous le verrons plus loin à propos de la détermination de l'incandescence d'une spirale de platine pour un mélange d'air et d'alcool méthylique, l'oxydation peut se reproduire déjà à une température bien inférieure au rouge sombre.

(environ 400°), au rouge cerise (environ 600°) et au rouge blanc (environ 900°).

Pour les deux premiers essais, on a fait passer les vapeurs d'alcool méthylique mélangées d'air dans un tube en U renfermé dans une boîte en tôle, directement chauffée par la flamme (voir la description de l'appareil ci-après); les produits étaient ensuite condensés dans des flacons refroidis par de la glace.

L'alcool était placé dans un récipient de 100 centimètres cubes muni lui-même d'un appareil à absorption d'acide carbonique disposé en avant.

Les flacons récepteurs comprenaient :

1° Quatre flacons refroidis dans un mélange de glace et de sel marin; 2° un flacon contenant de l'eau; 3° un flacon contenant une solution titrée de soude; 4° un flacon contenant de la soude pour éviter l'absorption de l'acide carbonique provenant de l'air de la trompe.

Dans les expériences faites sur le platine incandescent, on a remplacé le tube en U par un tube droit, contenant la spirale de platine intercalée entre deux cylindres de toile de cuivre rouge et refroidie au moyen d'un serpentín. La disposition restait la même pour les flacons récepteurs.

L'alcool étant placé dans le récipient, on faisait le vide en même temps que la spirale de platine était portée aux diverses températures d'expérience.

Le dosage qualitatif et quantitatif a été effectué d'après les méthodes que nous indiquerons plus loin à propos de la recherche de l'aldéhyde méthylique et du méthylal.

Conclusion. — En opérant chaque fois sur 50 centimètres cubes on a trouvé les résultats suivants :

1° L'oxydation de l'alcool méthylique a déjà lieu à une température inférieure à 200°. A cette tempéra-

ture, il ne s'est presque point formé de produits acides. La présence du méthylal a déjà pu être décelée ;

2° A la température du rouge sombre, la production de l'aldéhyde formique augmente ainsi que la quantité de méthylal formé ;

3° A la température du rouge cerise, la production d'aldéhyde diminue ainsi que celle du méthylal, l'acidité augmente ;

4° Au rouge blanc, l'aldéhyde diminue et la production d'acide carbonique augmente.

§ 3. INFLUENCE DE L'AIR

Cette étude rentre dans le domaine de la précédente. En effet, si l'appareil étant réglé pour un certain débit d'air, on vient à doubler ou à tripler la quantité d'oxygène, on voit immédiatement se produire une élévation de température et l'incandescence peut atteindre le rouge blanc. Les produits recueillis correspondent aux cas que nous avons envisagés précédemment.

Mais on peut se demander si la formation d'aldéhyde se produira en l'absence d'oxygène.

Cette question est d'un grand intérêt, car elle est de nature à nous renseigner sur les conditions dans lesquelles les aldéhydes peuvent prendre naissance.

Pour la résoudre, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Essai. — Dans une ampoule de 100 centimètres cubes, nous avons placé de l'alcool méthylique chimiquement pur. L'ampoule était rattachée à l'appareil d'étude à oxydation dont nous avons donné la description plus haut. Seulement, pour éviter tout accès d'air, le bas du tube était relié par un tube étroit à une série de réci-

pients refroidis, contenant de l'eau dans laquelle plongeaient les tubes d'adduction.

Pour faire fonctionner l'appareil, on a porté l'ampoule à une température de 30° au moyen d'un bain-marie dans lequel elle était plongée, puis on a pratiqué le vide au moyen de la trompe. Les vapeurs d'alcool méthylique ne tardent pas à chasser tout l'air contenu dans le système. Après dix minutes environ, on fait passer un courant électrique dans la spirale de platine de manière à la porter à l'incandescence.

Les vapeurs sont condensées dans des récipients refroidis à la glace et leur contenu analysé après l'opération.

On a ainsi vaporisé 2 fois 50 grammes d'alcool méthylique.

Le contenu des flacons analysé a été dosé par une des méthodes indiquées plus loin.

$$\begin{array}{l} \text{Obtenu en base CH}^3 \left[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{CH}^3 \end{array} \right]^2 = 18^{\text{gr}} \\ \text{Calculé en CH}^3\text{O} \dots \dots \dots = 48^{\text{gr}}70 \end{array}$$

Conclusion. — L'alcool méthylique peut donc au contact de la spirale de platine portée au rouge être partiellement transformé en formaldéhyde, en l'absence d'oxygène.

§ 4. INFLUENCE DE L'EAU : APPAREIL D'ÉTUDE POUR LA DÉTERMINATION DE L'INCANDESCENCE

Pour nous rendre compte de l'influence de l'eau sur l'action de contact de la spirale de platine, nous avons imaginé le dispositif suivant :

Essai. — L'appareil est constitué par une boîte en tôle

BB' de 15 centimètres de large, 20 centimètres de hauteur et de 6 centimètres de diamètre intérieur. Dans l'intérieur de cette boîte se trouve en DD' un tube en U dont le sommet s'engage dans le couvercle C de la boîte et dont les tubulures latérales sont reliées l'une à une trompe, l'autre au récipient A au moyen du tube F.

L'intérieur de ce tube en U contient une spirale de platine *mn* formée d'un fil de platine d'une longueur de 50 centimètres et de 1/10 de millimètre de diamètre.

Pour éviter toute chance d'explosion nous avons disposé en EE' deux cylindres de toile de cuivre rentrant à frottement dur dans chacune des branches du tube.

La température intérieure de la boîte en tôle et par suite celle à laquelle a été chauffée la spirale de platine pour provoquer l'incandescence est donnée par le thermomètre T.

Pour suivre l'opération, une ouverture circulaire K, disposée en face de la spirale de platine, permet de se rendre compte du moment où se produit l'incandescence.

Toutefois, comme l'introduction de l'air par cette ouverture pourra gêner considérablement la bonne marche de l'opération, on a soin de fixer sur cette ouverture une feuille de mica que l'on fait adhérer au moyen d'un joint.

Enfin l'alcool à entraîner est placé dans le récipient A de forme allongée d'une capacité d'environ 50 centimètres cubes et dans lequel plonge le tube adducteur d'air.

Les vapeurs sont condensées par le réfrigérant et par les récipients disposés en L. En M et N sont 2 récipients destinés à arrêter au besoin l'acide carbonique et l'humidité.

Pour faire fonctionner l'appareil, on fait le vide au moyen de la trompe et on chauffe la boîte en tôle au moyen d'un brûleur à gaz.

Après un certain temps, environ une demi-heure, la température du thermomètre reste fixe et ne change pas tant que l'on ne fait pas varier la source de chaleur.

C'est à ce moment que l'on observe par l'ouverture circulaire de la boîte si l'incandescence se produit.

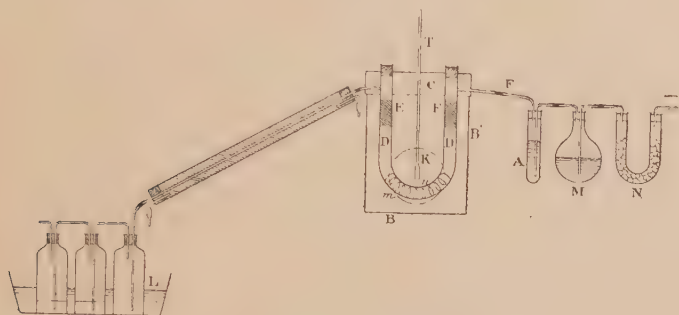


FIG. 2. — Appareil d'étude pour la détermination de l'incandescence.

Elle a lieu souvent avec une petite explosion qui est limitée grâce à la disposition de l'appareil et qui peut même être totalement atténuée si l'on a soin de rapprocher les 2 cylindres de cuivre.

On fait varier la température jusqu'à ce que cette incandescence se manifeste : à ce moment, on arrête l'essai et on recommence l'opération sur un autre mélange d'eau et d'alcool.

On a ainsi opéré successivement sur de l'alcool méthylique pur ou contenant des quantités d'eau variant de 5 à 90 pour 100.

Ajoutons que l'alcool ou le mélange étaient légèrement chauffés à une température moyenne de 40°

et que la trompe à eau débitait 1 litre 700 d'eau en 1 minute, ce qui correspond environ à un appel d'air de 3 litres par minute.

La première constatation que l'on peut faire, c'est qu'en opérant à des températures inférieures à 400° , avec de l'alcool méthylique déshydraté, on ne parvient pas à provoquer l'incandescence de la spirale de platine. Toutefois, il y a déjà oxydation des vapeurs d'alcool bien avant cette température.

Au contraire, dès que l'alcool méthylique est additionné d'eau l'incandescence se manifeste d'autant plus que la quantité se rapproche d'une certaine limite ainsi que l'indique la courbe suivante.

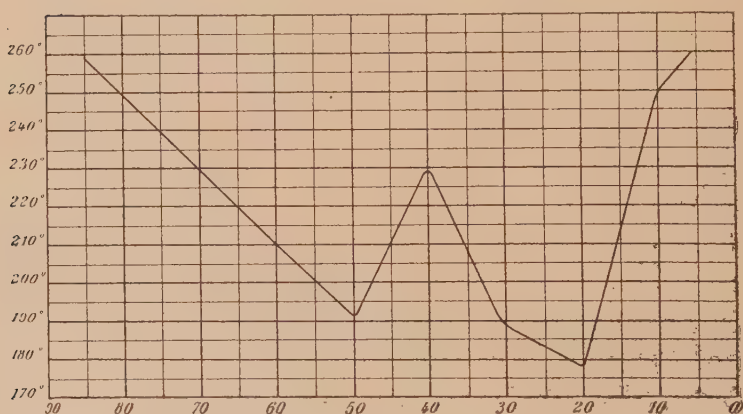


FIG. 3. — Courbe indiquant les températures auxquelles la spirale de platine devient incandescente sous l'influence du mélange de vapeurs d'alcool méthylique et d'eau. Les chiffres horizontaux représentent les proportions d'eau.

Conclusion. — Contrairement à l'opinion d'un assez grand nombre de chimistes, nos expériences démontrent très nettement que la présence de l'eau n'empêche pas l'action de contact de se produire.

Nous tenons à faire observer que les résultats que

nous avons obtenus en tant qu'ils concernent les points de température, ne peuvent être généralisés : ils ne se rapportent qu'à des expériences faites dans des conditions déterminées. Il est évident que beaucoup de facteurs : diamètre du fil de platine, rapidité du courant d'air, température du mélange alcoolique peuvent avoir une grande influence sur les résultats. Cela explique les anomalies de la courbe.

Mais il faut savoir tirer d'une expérience, même lorsqu'elle a lieu dans des conditions qui sont incomplètes, ce qu'elle peut donner.

Ce que nous nous croyons autorisés à affirmer, c'est que la présence d'eau n'est pas un obstacle à l'action de contact et nous ne sommes pas loin d'admettre qu'elle la favorise même.

Au point de vue de la physiologie végétale, cette constatation n'est pas sans valeur : en effet les phénomènes chimiques dus au contact se passent en présence d'eau. Nos essais viennent donc à l'appui de certaines théories faites à ce sujet.

Nous verrons plus loin le parti que nous avons tiré de ces observations pour l'étude de l'oxydation des alcools en les entraînant par de la vapeur d'eau (1).

§ 5. INFLUENCE DES CORPS POREUX : APPAREIL D'ÉTUDE.

La mousse ou le noir de platine n'agissent pas toujours de la même manière. Tantôt le produit d'oxydation est limité à la production de l'aldéhyde comme

(1) Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été signalés par MM. Armand GAUTIER et HÉLIER. *Bulletin de la Soc. Chim.*, t. 15, p. 468.

nous le verrons plus loin, tantôt il se forme de l'acide correspondant. Les auteurs qui ont employé la mousse de platine ou le noir n'ont pas toujours signalé l'identité du produit d'oxydation. Cela tient à ce que les conditions dans lesquelles ils se sont placés n'étaient pas les mêmes, les facteurs principaux qui influent sur ces réactions étant d'ordre essentiellement variable.

Il est bon de remarquer que la formation des acétals notamment n'a pas été observée.

Nous avons répété avec la mousse de platine une grande partie des expériences faites avec la spirale et nous avons constaté qu'il existait une analogie entre les produits formés, mais que la proportion de ceux-ci variait selon la quantité d'air mise en présence.

Il fallait pour se rendre compte de la marche d'une oxydation par action de contact à basse température, trouver un mode opératoire permettant de faire varier les conditions d'expériences. Après un certain nombre de tâtonnements nous nous sommes arrêtés au dispositif suivant :

On dispose 9 tubes en U de diamètre moyen (1 centimètre $\frac{1}{2}$) sur 18 centimètres de hauteur dans un bain-marie muni d'un régulateur. Ils sont disposés par série de 3 tubes reliés les uns aux autres. Chacun d'eux porte à sa partie inférieure un petit tube d'écoulement muni d'un caoutchouc fermé par une pince : il s'engage dans un bouchon de liège fixé dans le fond du bain-marie de manière que l'écoulement se produise en dehors. La partie supérieure des tubes est fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre recourbé qui les met en communication. Le dernier tube est mis en communication avec des flacons récepteurs refroidis par de la glace et avec une trompe à eau

tandis qu'à l'autre extrémité se trouve le récipient contenant le liquide à entraîner. Si l'on provoque le vide, la série des 9 tubes est donc traversée par un courant d'air chargé des vapeurs du liquide expérimenté.

Il s'agit maintenant de placer dans le tube les substances choisies pour déterminer l'action chimique de contact.

Nous nous sommes servi pour cela de pierre ponce imprégnée de noir de platine.

Le noir de platine que nous avons employé a été préparé de la manière suivante :

A 50 grammes de chlorure de platine, dissous dans 50 à 60 centimètres cubes d'eau et additionnés de 70 centimètres cubes de formaldéhyde, on ajoute en refroidissant 50 grammes de soude solide dissoute dans 50 centimètres cubes d'eau.

Une grande partie du platine se sépare, on filtre après 12 heures à la trompe et l'on recueille une solution jaunâtre qui à l'ébullition laisse encore déposer du métal ; les précipités sont réunis et soigneusement lavés par décantation.

Le résidu noir, quoique humide, commence déjà à absorber de l'oxygène sur le filtre. On presse celui-ci dans du papier à filtrer et on le dessèche sur l'acide sulfurique.

Le noir de platine ainsi obtenu est d'une grande activité. La pierre ponce était en petits fragments de la grosseur uniforme d'un noyau de cerise, lavés à la soude, aux acides et tamisés.

Nous avons séché les fragments de pierre ponce et les avons soumis au vide pendant 48 heures. Ils ont été ensuite roulés dans le noir de platine.

Il n'est pas nécessaire d'employer de grandes quantités de noir de platine, une proportion de 1 pour cent du poids de la pierre ponce suffit.

De l'alcool ayant été placé dans le récipient, on fait passer un courant d'air et après quelques heures, on analyse le contenu des flacons récepteurs.

Il arrive parfois qu'une petite portion de liquide se dépose au fond des tubes en U. Lorsque ce cas se présente, on le recueille.

Cette disposition permet en outre de constater l'influence du contact prolongé du noir de platine sur les vapeurs d'alcool.

On a opéré chaque fois sur 20 centimètres cubes de l'alcool expérimenté.

Les températures auxquelles on a porté l'appareil ont varié de 0 à 80°. Après chaque essai le contenu des flacons était analysé d'après les procédés que nous indiquons plus loin.

Nous avons pu ainsi constater la parfaite identité des produits obtenus par le contact du noir de platine, à température relativement basse, avec ceux précédemment obtenus par le contact sur la spirale de platine incandescente. La conclusion à tirer de ces essais, c'est que la spirale de platine comme le noir de platine et les autres substances dites de contact donnent les mêmes produits d'oxydation : la proportion de ces derniers varie seulement avec l'excès d'oxygène ou l'élévation de température.

CHAPITRE V

APPLICATIONS

CONTRIBUTION AUX THÉORIES ÉMISES SUR LE RÔLE DE LA FORMATION DES HYDRATES DE CARBONE PAR LA FORMALDÉHYDE.

Les observations que nous avons faites sur la transformation de l'alcool méthylique sous l'influence des corps de contact d'une part et, d'autre part, la constatation de la présence de l'alcool méthylique dans certains produits végétaux ou d'origine végétale, peuvent intéresser les théories émises au sujet du mécanisme de la formation des hydrates de carbone. Nous ne voulons pas dire par là que nos observations viennent à l'appui ou à l'encontre de ces théories; elles pourront seulement faciliter les études qui s'y rapportent (1).

Nous allons résumer très brièvement ces théories et démontrer en quoi nos résultats peuvent les confirmer ou les infirmer.

On peut classer en deux catégories les hypothèses qui ont été faites au sujet de la formation des hydrates de carbone dans les feuilles.

(1) Voir à ce sujet l'excellent opuscule de M. MAZÉ : L'évolution du carbone et de l'azote (Carré et Naud, édit.).

Dans la première, on a envisagé seulement la possibilité de l'origine purement minérale des sucres de la feuille en ne faisant intervenir comme éléments de synthèse que ceux de l'eau et de l'acide carbonique.

Dans la seconde théorie, se place l'hypothèse, qui explique la genèse des hydrates de carbone par une élaboration protoplasmique à laquelle prendraient part, non seulement le carbone et les éléments de l'eau, mais aussi toutes les matières nutritives absorbées par les racines ; en un mot, ces composés se présenteraient comme des produits de synthèse résultant de la nutrition générale des cellules vertes des plantes.

De ces deux théories, la plus ancienne est celle qui a été admise par Baeyer. Ce chimiste, en s'appuyant sur les propriétés de la formaldéhyde si apte à se polymériser dans un grand nombre de circonstances, avait émis l'hypothèse que les éléments de l'eau et de l'acide carbonique étaient susceptibles de se combiner pour donner naissance à l'aldéhyde formique suivant les équations :



L'aldéhyde formique s'aldolisait ensuite en éliminant une molécule d'eau :



La première équation montre qu'il y a deux atomes d'oxygène mis en liberté, ce qui est à peu près conforme aux résultats de l'expérience. De plus on admet que les deux atomes d'oxygène dégagés proviennent l'un de l'acide carbonique, l'autre de l'eau.

On a tenté de donner une preuve expérimentale de ce mode de formation de l'aldéhyde formique ; mais les feuilles vertes sont sans action sur l'oxyde de car-

bone, il n'y a ni réduction de ce corps ni assimilation en nature.

Crato fait observer que l'anhydride carbonique dissous dans le suc des feuilles s'hydrate pour donner naissance à l'acide orthocarbonique $C(OH)^4$ corps instable qui se dissocie en anhydride et en eau comme l'acide silicique.

Sous l'action de l'énergie solaire, ce composé serait capable de donner naissance à un phénol hexahydrogéné, avec dégagement d'oxygène et élimination d'eau suivant l'équation :



On retrouverait ainsi dans la première phase du phénomène les 12 atomes d'oxygène correspondant au volume d'anhydride carbonique dégagé. Quant au phénol, il se transformerait en son isomère, le glucose. Crato admet que ce phénol se rapprocherait beaucoup de l'inosite qui possède la même formule. Il a été en effet prouvé par les beaux travaux de M. Maquenne que ce dernier corps se rencontre assez souvent dans les organes végétaux.

Ainsi qu'on vient de le voir, l'hypothèse de Baeyer consiste à admettre que l'aldéhyde formique est le premier terme de la réduction de l'acide carbonique dans les plantes et qu'elle donne ensuite naissance à des hydrates de carbone.

Mais si l'aldéhyde formique peut remplacer l'acide carbonique dans la nutrition des plantes tout en donnant le même produit d'assimilation, l'amidon, il est probable qu'il doit exister un rapport générique entre ces deux composés et que l'aldéhyde formique, qu'elle résulte de l'hydratation du carbone mis en liberté ou de l'hydrogénation de l'oxyde de car-

bone, est le premier terme de la synthèse des hydrates de carbone.

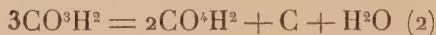
C'est à la suite de semblables considérations que Bach (1) est arrivé à formuler ainsi son hypothèse.

« Les expériences de Læw'ont démontré que sous l'influence de la radiation solaire, l'acide sulfureux se transformait en acide sulfurique avec mise en liberté du soufre et élimination d'eau :



Comme c'est également sous l'action de la radiation solaire que se produit la décomposition de l'acide carbonique dans les plantes et comme cet acide prend part au phénomène d'assimilation sous forme d'hydrate (CO^3H^2) analogue dans sa composition chimique à l'acide sulfureux SO^3H^2 , on pourrait admettre que la décomposition de l'hydrate CO^3H^2 suit le même cours que celle de l'hydrate SO^3H^2 .

On aurait donc la réaction suivante:



Le carbone naissant et l'eau s'uniraient directement pour former de l'aldéhyde formique, lequel composé se polymériserait pour arriver au saccharose ».

Si ingénieuse que soit cette hypothèse, Bach n'a pu arriver à la vérifier pleinement.

Au point de vue expérimental, ces théories n'ont pas été encore confirmées, d'une façon satisfaisante.

*
* *

Si la présence de l'alcool méthylique a été constatée

(1) BACH. *Moniteur scientifique*, 1893, p. 670.

(2) Le composé hypothétique CO^4H^2 peut être envisagé comme correspondant à un acide percarbonique hydraté.

dans certains végétaux, il serait donc en effet rationnel d'admettre que l'aldéhyde formique puisse y exister.

Nous avons vu en effet avec quelle facilité l'alcool méthylique pouvait être oxydé sous l'influence du contact d'un grand nombre de corps. Toutefois, nous pensons que la formaldéhyde ne pourrait exister dans les végétaux qu'à l'état de combinaison. Nous avons en effet (1) démontré par un grand nombre d'expériences les propriétés éminemment antiseptiques de cette aldéhyde : ses propriétés toxiques sont énergiques vis-à-vis des plantes. Elle ne saurait donc y exister à l'état libre.

Tout fait prévoir au contraire que la formaldéhyde, s'il était démontré qu'elle se formât dans la nature, serait rapidement modifiée soit par polymérisation soit par combinaison.

En effet, de petites quantités de sels minéraux suffisent à la polymériser et à la condenser en sucres non fermentescibles (méthylénithane) ; le rôle de la lumière pourrait bien également intervenir ; d'autre part, les matières albuminoïdes se combinent comme on le sait avec la plus grande facilité avec la formaldéhyde ainsi que je l'ai déjà signalé.

Ces affinités de la formaldéhyde nous font donc supposer que c'est à tort que l'on a cherché à l'isoler des plantes.

La plupart des travaux qui ont eu trait à cette recherche ont donné des résultats peu encourageants.

Cela n'empêche que divers auteurs ont cependant indiqué sa présence.

Les observations que nous avons publiées à propos

(1) TRILLAT. Comptes rendus, 1893, p. 290.

id. 1894, p. 563.

du dosage des produits d'oxydation de l'alcool méthylique nous permettent de conclure que les réactions sur lesquelles ces auteurs se sont appuyés pour déceler la présence de l'aldéhyde formique sont peu caractéristiques.

Ce n'est évidemment pas en constatant que la distillation de végétaux a fourni des liquides réduisant la solution de nitrate d'argent ammoniacal ou a donné un précipité blanc avec l'eau d'aniline que l'on peut se croire autorisé d'affirmer la présence de l'aldéhyde méthylique. En effet aucune de ces réactions n'est vraiment caractéristique du résidu méthylénique; elles s'appliquent à un nombre considérable de corps et encore une fois cette assertion de la présence de la formaldéhyde libre dans les plantes, fondée sur l'emploi de réactifs semblables, ne nous paraît pas justifiée.

M. Reinke prétend avoir obtenu de la formaldéhyde par distillation du suc des parties vertes des végétaux préalablement neutralisés avec du carbonate de sodium (1); de plus, fait remarquable, les plantes à chlorophylle seraient seules capables de fournir, dans ces conditions, des produits aldéhydiques.

MM. Lœw et Bokorny, en examinant au microscope des cellules végétales vivantes, plongées dans une solution alcaline de nitrate d'argent étendue au cent millième, ont observé dans un nombre considérable d'expériences une réduction énergique due à l'action vitale des cellules.

Cette action réductrice ne se produit plus lorsque la vie de la cellule a été détruite par un procédé quel-

(1) Nous pensons que ce traitement au carbonate de sodium aurait probablement décomposé la formaldéhyde, en admettant qu'il y en ait eu.

conque, élévation de température de 50 degrés, action de l'éther, immersion dans des solutions métalliques, etc. Une partie d'un végétal ayant séjourné quelque temps dans une solution à 1 pour 100 de sulfate de cuivre ne produit plus aucune réduction de la solution d'argent, tandis qu'une autre partie du même végétal n'ayant pas subi cette immersion est rapidement noircie. Cette réaction s'effectuerait en présence de toute cellule végétale et ne dépendrait, en aucune façon, de la présence de la chlorophylle....

Ces résultats sont en contradiction avec le travail de Reinke qui, dans aucun cas, n'est parvenu à obtenir de liquide réducteur en distillant des plantes privées de chlorophylle.

MM. Lœw et Bokorny attribuent cette réduction à un état actif des matières albuminoïdes du protoplasma : elle ne serait aucunement subordonnée à la présence de la chlorophylle et la formation d'aldéhydes volatiles, distillant avec la vapeur d'eau et résistant à l'action des divers agents destructeurs, serait une propriété exclusive des organismes contenant de la chlorophylle. De plus, dans les distillations, on obtiendrait souvent de l'aldéhyde salicylique ou d'autres aldéhydes aromatiques.

Cependant les cellules de diverses plantes conservent après immersion dans une dissolution d'un sel de quinoléine ou de strychnine, agents éminemment destructeurs de la vie, la propriété de réduire la liqueur d'argent ; et dans ce cas, les matières albuminoïdes seraient par conséquent restées à l'état actif.

En résumé, aucune réaction bien caractéristique n'a révélé la présence de l'aldéhyde formique libre, dans les végétaux. La réaction la plus sûre qui ne pourrait être fournie que par la formaldéhyde à l'exclusion des autres aldéhydes, acétones et dérivés de

ces produits, est celle qui est obtenue au moyen de la diméthylaniline. Or les essais qui ont été faits sur ce sujet n'ont donné que des résultats que nous estimons comme étant peu certains.

Expérience. — Une constatation intéressante et qui se rattache à ce chapitre est celle que nous avons faite de la transformation partielle des vapeurs d'aldéhyde formique et d'eau en alcool méthylique.

Dans un ballon, on dispose des fragments de pierre ponce qui ont été trempés dans une solution de paraformaldéhyde à 80° préalablement débarrassée de toute trace d'alcool méthylique; on fait passer sur cette ponce un courant d'air chargé d'humidité. Le ballon est chauffé à la température de 40-45°. Le courant d'air humide est conduit ensuite sur la spirale incandescente de platine, dans l'appareil de contact.

Les produits sont soigneusement recueillis dans des récipients refroidis par un mélange de glace et de sel marin. Après une journée on recueille le liquide et on le distille. On recueille une certaine quantité de méthylal et une petite quantité d'alcool méthylique. Il est presque inutile d'ajouter que la présence du méthylal est à elle seule déjà un indice de la formation de l'alcool méthylique.

Cette expérience est à rapprocher de celle de Delépine qui a trouvé que le trioxyméthylène chauffé avec de l'eau sous pression se transformait en acide carbonique, alcool méthylique et acide formique.

En admettant les théories de Baeyer et de Bach, on pourrait donc supposer que dans certains cas, sous l'influence des substances de contact, l'alcool méthylique existant dans la nature pourrait provenir de la transformation de la formaldéhyde à l'état naissant.

Les nombreuses métamorphoses que la formaldéhyde et ses dérivés sont capables d'éprouver sous

l'influence des divers agents, permettent de penser que cette aldéhyde et ses polymères doivent encore jouer un rôle des plus actifs dans les phénomènes de synthèse des composés azotés eux-mêmes, notamment des amides et des amines. Malheureusement, les difficultés inhérentes aux recherches de cette nature font que ces questions sont à peine ébauchées et que l'on ne peut faire que des hypothèses.

Dans ces théories et dans les déductions qui en ont été faites, on n'a pas tenu compte de l'aldéhyde acétique. Nous verrons plus loin que l'aldéhyde éthylique peut se produire dans un grand nombre de circonstances.

La polymérisation de ce corps s'effectue encore plus facilement que celle de la formaldéhyde. Des expériences actuellement en cours nous démontrent déjà que l'aldéhyde acétique sous l'influence de traces de sels minéraux (principalement de ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux), provoquent la formation de substances résineuses.

Or, la formation des matières résineuses peut fort bien s'interpréter en partant des aldéhydes et par déshydratation profonde de ces corps. Il est connu que les résines formées par les aldéhydes réagissent en présence des alcalis, sensiblement comme les résines naturelles. M. A. Gautier a fait voir que, par une déshydratation profonde, le glucose peut donner naissance à des corps tels que la phloroglucine, et il a encore vérifié que le sucre, chauffé à 200 degrés, se déshydrate et fournit un corps voisin de l'acide pyrogallique avec un peu de pyrocatéchine.

M. Prunier a montré, dans le même ordre de faits, que la quercite donne naissance à l'hydroquinone par simple déshydratation.

Des phénomènes de condensation et de déshydra-

tation constitueraient ainsi le mécanisme principal de la formation des substances ternaires avec excès de carbone, non seulement dans la série grasse, mais encore dans la série aromatique ; la classe des glucosides naturels réalise d'ailleurs, à cet égard, la plus parfaite des transitions.

Le rôle de la chlorophylle dans toutes ces transformations, longtemps ignoré, fait l'objet de beaucoup d'études. Il résulte déjà des remarquables travaux de M. Etard que dans chaque corpuscule chlorophyllien, existent plusieurs chlorophylles assurant le service biologique et pour cela s'approchant les unes de la nature des graisses, les autres très oxygénées tendant vers les sucres solubles dans les milieux cellulaires.

*
* * *

Conclusion. — Si nous envisageons l'ensemble de ces considérations nous pouvons résumer ainsi les conclusions qui en découlent :

1° La présence de la formaldéhyde à l'état libre dans les plantes n'a pas encore été nettement décelée ;

2° La grande toxicité de cette aldéhyde est un obstacle à son existence à l'état libre dans les végétaux ;

3° En admettant la théorie de Baeyer, ce n'est qu'à l'état de combinaison que l'on trouverait la formaldéhyde dans les végétaux, étant donné qu'elle se polymérise et se transforme facilement sous diverses influences auxquelles on peut joindre l'influence de l'action de contact ;

4° Nos expériences démontrent que la réaction de la transformation de l'alcool méthylique en aldéhyde peut être réversible.

CHAPITRE VI

RECHERCHES DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE ET DE LA FORMADÉLHYDE

I

ALCOOL MÉTHYLIQUE

Principe d'une méthode de recherche de l'alcool méthylique. — Recherche dans l'alcool éthylique et les spiritueux. — Recherche de l'alcool méthylique dans les produits d'origine végétale.

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné l'existence de l'alcool méthylique dans certains produits végétaux : les expériences que nous avons signalées nous font prévoir que cet alcool pourrait s'oxyder dans la nature sous diverses influences.

D'autre part, des théories d'une importance considérable, comme nous venons de le voir, ont été émises au sujet du rôle que la formaldéhyde pourrait jouer dans la formation des hydrates de carbone. Ces raisons expliquent pourquoi nous avons dû nous occuper tout spécialement des questions se rattachant à la recherche et au dosage de l'alcool méthylique et de son produit d'oxydation.

Leur exposé se rattache donc à notre sujet.

§ I. PRINCIPE D'UNE MÉTHODE DE RECHERCHE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

La longueur et l'incertitude des méthodes actuellement en usage concernant la recherche de petites quantités d'alcool méthylique nous ont engagé à étudier un nouveau procédé destiné à combler cette lacune.

Les produits d'oxydation de l'alcool éthylique, combinés avec la diméthylaniline fournissent une base ayant des propriétés différentes de celles de la base obtenue dans les mêmes conditions avec l'alcool méthylique.

C'est sur cette différence de propriétés qui se manifeste par la présence ou l'absence d'une coloration qu'est fondée la méthode décrite plus loin.

Examinons d'abord les résultats de l'oxydation de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique; puis ensuite les bases qui résultent des condensations des produits d'oxydation des deux alcools avec la diméthylaniline; nous en déduirons enfin la méthode de recherche de l'un en présence de l'autre.

Produits de l'oxydation des alcools éthylique et méthylique.

Lorsqu'on oxyde de l'alcool éthylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, on obtient toujours comme produits principaux les trois corps suivants : aldéhyde acétique, éthylal, acide acétique. Ces liquides, que l'on peut isoler par la distillation, sont mélangés avec de l'alcool non oxydé.

Si l'on oxyde de l'alcool méthylique dans les mêmes

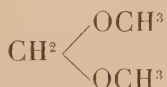
conditions, les produits d'oxydation sont constitués par du méthylal, et de l'acide acétique.

Tandis que dans le premier cas, l'aldéhyde acétique se forme en quantité abondante, il n'existe pas d'aldéhyde formique dans le deuxième cas, comme on aurait pu le supposer, si l'on a soin de distiller avec précaution. Par contre, on peut constater l'abondante formation de son dérivé, le méthylal. La transformation de l'aldéhyde méthylique en méthylal peut s'expliquer par la présence de l'acide sulfurique jouant le rôle d'agent condensateur. Nous avons déjà démontré la facilité avec laquelle cet éther pouvait se former dans certaines conditions (1).

Les produits résultant de l'oxydation séparée de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique diffèrent donc entre eux par la présence ou l'absence de l'aldéhyde acétique et de l'éthylal ou du méthylal. On a donc d'un côté :



et de l'autre :



le premier possédant le radical éthane :



le second possédant le radical méthane :



(1) TRILLAT et CAMBIER. *Bull. Soc. chim.*, 1894.

Condensation de l'éthylal et du méthylal avec la diméthylaniline.

Si après avoir oxydé l'alcool éthylique et distillé les produits d'oxydation contenant l'aldéhyde acétique et l'éthylal, on les chauffe en présence de la diméthylaniline, on obtient une base qui, purifiée et soumise à l'analyse, a donné les chiffres suivants :

Analyse.

Calculé :

Carbone.	79,97
Hydrogène.	9
Azote.	10,8

La théorie exigeait pour $C^{18}H^{24}Az^2$:

Carbone.	80,59
Hydrogène.	9
Azote.	10,41

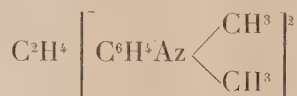
Détermination du poids moléculaire. — Pour déterminer la composition du produit, nous avons employé la méthode cryoscopique et nous nous sommes servi du bromure d'éthylène comme dissolvant.

1^{gr},3203 de substance ont été dissous dans 62^{gr},50 de bromure d'éthylène. L'abaissement de température a été de 0,91. En appliquant la formule connue, on trouve pour poids moléculaire :

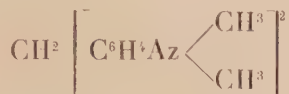
$$M = 119 \times \frac{1,3203 \times 100}{62,5 \times 0,91} = 276$$

La théorie pour $C^{18}H^{24}Az^2$ est 268.

Ces chiffres correspondent à la formule :



La même opération faite en partant de l'alcool méthylique donne naissance à la base :



Cette base, le tétraméthyldiamidodiphénylméthane, a été déjà isolée, elle est bien connue, quant à la première, nous en avons fait l'objet d'une note spéciale⁽¹⁾.

Si l'on dissout chacune de ces bases dans de l'acide acétique étendu et si l'on provoque l'oxydation par l'addition d'une petite quantité de bioxyde de plomb, on pourra observer les phénomènes suivants :

a) La solution du dérivé de l'alcool éthylique donne une coloration bleue qui immédiatement tourne au vert, puis au jaune clair;

b) La solution du dérivé de l'alcool méthylique donne une coloration bleue intense, peu stable à froid, mais stable à l'ébullition;

c) Si maintenant on chauffe à l'ébullition les deux essais, la coloration vert jaune de la première solution *disparaît totalement*, tandis que la coloration bleue de la seconde devient de plus en plus intense après une ébullition prolongée.

Ces deux réactions permettent de distinguer immédiatement les deux bases l'une de l'autre et, par suite, l'alcool qui a donné lieu à leur formation.

En mélangeant les deux solutions, on obtiendra la coloration bleue caractéristique correspondant à

(1) Cette base qui n'avait pas été étudiée a fait l'objet d'une étude assez complète que nous avons publiée dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1900, t. 23, p. 18. Nous avons notamment préparé l'hydrol correspondant et les principaux sels (sulfate, chlorhydrate, phosphate, acétate, etc.).

l'alcool méthylique chaque fois que le mélange en contiendra même une proportion extrêmement faible; la présence de l'autre base ne nuit en rien à la bonne marche de la réaction.

En ce qui concerne la sensibilité de la coloration, nous avons indiqué que la base dérivée du méthane pouvait se trouver facilement à la dilution de 1/200 000 (1).

Pour le constater, on pèse 0^{gr},01 de tétraméthyldiamidodiphénylméthane et on le dissout dans 50 centimètres cubes d'acide acétique glacial; on étend la solution à deux litres par addition d'eau distillée.

4 à 5 centimètres cubes de cette solution sont placés dans un tube à essai et oxydé en ajoutant dans le tube quelques gouttes d'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb. Il se forme une coloration bleue très nette.

Cette sensibilité de la réaction justifie donc son emploi pour la recherche de l'alcool méthylique.

*Oxydation d'un mélange d'alcools éthylique
et méthylique.*

D'après ce qui vient d'être expliqué plus haut, si l'on oxyde un mélange des deux alcools, il se formera un mélange d'aldéhyde acétique, d'éthylal, de méthylal et d'acide acétique. On peut aussi prévoir la formation du dérivé diéthylique : $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ provenant de la combinaison du méthanal avec l'alcool ordinaire en présence d'un acide.

Cet éther a un point d'ébullition de 74°, mais il forme

(1) Il s'agit de la base isolée et non de l'alcool méthylique qui donne lieu à sa formation.

des hydrates dont le point d'ébullition est plus élevé. Ce fait explique pourquoi on a intérêt dans l'application de la méthode à pousser la distillation assez loin.

Quoi qu'il en soit, dans tous ces produits d'oxydation, on retrouvera toujours des composés renfermant les groupements :



et



Si l'on condense avec de la diméthylaniline le mélange de ces divers éthers, on obtiendra simultanément les deux bases et on tombera dans le cas examiné plus haut : l'oxydation de la solution du mélange fournira une coloration bleue d'autant plus intense que l'alcool méthylique aura été en plus forte proportion.

Les réactions fondamentales que l'on vient d'exposer paraissent simples ; cependant on s'est heurté à plusieurs difficultés pour leur exécution. Il a fallu chercher comment l'oxydation devait être conduite pour pouvoir atteindre une petite quantité d'alcool méthylique dilué dans un grand excès d'alcool éthylique ; il a fallu également rechercher les conditions dans lesquelles la condensation avec la diméthylaniline devait être effectuée.

Nous avons reconnu que la diméthylaniline (même le produit vendu comme pur) contenait non seulement des traces d'alcool méthylique, mais aussi de la base dérivée du méthane et pouvait par conséquent fausser les résultats ; en outre, la diméthylaniline, par simple chauffage, étant susceptible de

fournir des réactions colorées, nous avons dû chercher une méthode permettant d'éviter ces inconvénients.

C'est le moment d'examiner maintenant les diverses phases de cette méthode et d'expliquer les raisons qui ont fait adopter la marche générale exposée plus loin.

Oxydation. — L'oxydation de l'alcool en solution concentrée a toujours donné de mauvais résultats : la réaction est trop vive et une grande partie d'alcool est transformée en acide acétique.

Il est donc nécessaire de diluer l'alcool ; les résultats les plus favorables ont été donnés par une dilution d'environ $1/20$ en ramenant à 100° le titre alcoolique du produit expérimenté. Les doses de bichromate de potasse et d'acide sulfurique sont plus élevées que celles prévues par la théorie ; toutefois les proportions à employer n'ont pas paru avoir une grande influence sur les résultats, l'oxydation se portant plus facilement sur l'alcool méthylique. Dans le procédé indiqué plus loin, la proportion de bichromate de potasse est, en poids, de 150 pour 100 par rapport à l'alcool ramené à 100° .

Diméthylaniline. — La diméthylaniline employée doit être rectifiée avec soin au moyen d'un appareil à boules. On rejette les premières et les dernières parties du liquide distillé et on conserve les portions qui ont passé dans l'intervalle d'un demi-degré (192°).

La diméthylaniline ainsi fractionnée est conservée dans un flacon à l'abri de la lumière ; elle peut servir très longtemps avant de se décomposer.

Cette distillation est indispensable ; nous avons constaté, ainsi que cela a été signalé plus haut, la présence de l'alcool méthylique et de la base dérivée du méthane dans presque toutes les diméthylanilines du commerce.

Conditions de la condensation. — Nous avons également constaté que la diméthylaniline en suspension dans l'eau et chauffée modérément dans une capsule fournissait, après quelques heures en présence d'un acide, des traces de tétraméthyl diamidodiphénylméthane. L'acide acétique favorise beaucoup la formation de cette base et on a pu en retirer de notables proportions dans ce cas.

Mais si, au lieu d'effectuer la réaction dans un vase ouvert, on la fait dans un flacon fermé, on peut voir qu'après quatre à cinq heures de chauffage modéré, la diméthylaniline, même en présence d'un acide, n'a subi aucune condensation susceptible de fournir la base dérivée du méthane.

Ces observations justifient, dans le procédé décrit plus loin, l'emploi d'un flacon fermé pour la condensation.

Enlèvement de la diméthylaniline. — Avant de faire la réaction colorée caractéristique, il est nécessaire de chasser *complètement* la diméthylaniline.

L'entraînement à la vapeur a un inconvénient, il risque d'entraîner la base formée qui ne se trouve parfois qu'à l'état de traces dans le liquide ; il est préférable de distiller à feu nu après neutralisation à la soude. La distillation est arrêtée lorsque le liquide passe clair et ne possède plus l'odeur de la diméthylaniline.

Oxydation de la base. — La méthode la plus commune pour oxyder la base formée consiste à employer du bioxyde de plomb excessivement divisé. Il suffit de mettre 10 à 20 grammes de bioxyde en poudre dans un litre d'eau et d'agiter : les parties lourdes tombent au fond du récipient, tandis que les parties légères restent en suspension. On verse directement le bioxyde dans la solution à oxyder.

Si la quantité d'oxydant est trop forte, la solution acétique de tétraméthyldiamidodiphénylméthane devient verte, mais la chaleur la ramène au bleu. Il vaut mieux n'ajouter que très peu de bioxyde de plomb, la réaction est plus facile à suivre surtout lorsqu'il s'agit de faire des comparaisons.

§ 2. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

On mesure un certain volume de l'alcool à essayer correspondant à 10 centimètres cubes d'alcool à 100°.

Si, ce qui est généralement le cas, la recherche sur l'alcool est purement qualitative, il est mieux de le rectifier et d'opérer sur les premières parties distillées.

Par addition d'eau, on amène le liquide à un volume de 150 centimètres cubes. Le mélange est mis dans un petit ballon à goulot peu élevé et on y ajoute 70 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5, puis, en une seule fois 15 grammes de bichromate de potasse en poudre. Après agitation et 20 minutes de contact, on distille directement sans employer d'appareil à fractionnement. Les 25 premiers centimètres cubes de liquide distillé sont rejetés : on continue la distillation jusqu'à ce que l'on ait obtenu 100 nouveaux centimètres cubes de liquide qui sont mis à part.

Condensation. — 50 centimètres cubes du liquide distillé sont additionnés de 1 centimètre cube de diméthylaniline soigneusement rectifiée, puis versés dans un petit flacon de 75 centimètres cubes de capacité bouché à l'émeri. Le flacon est placé, hermétiquement fermé, sur un bain-marie à une tempé-

rature d'environ 70-80°, pendant trois heures; on a soin de l'agiter deux à trois fois.

La condensation ainsi terminée, on rend le liquide franchement alcalin par addition de soude; on distille la diméthylaniline dans un petit ballon. On arrête la distillation lorsque le volume distillé atteint environ 25 centimètres cubes.

Pour éviter des soubresauts dans le ballon, on y introduit quelques débris de verre ou de porcelaine.

Oxydation. — On acidifie le liquide restant dans le ballon au moyen de quelques grammes d'acide acétique.

Pour obtenir la réaction bleue, indice de la présence de l'alcool méthylique, on verse quelques centimètres cubes de la solution acétique dans un tube à essai, et on laisse tomber 4 à 5 gouttes d'eau contenant du bioxyde de plomb en suspension (1 à 2 grammes environ dans 100 centimètres cubes d'eau). L'oxydation donne lieu à une coloration qui, après atténuation momentanée, apparaît à l'ébullition avec une belle nuance bleue analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

L'alcool éthylique exempt d'alcool méthylique ne doit donner aucune coloration bleue persistante à la chaleur si l'opération a été bien conduite.

Pour évaluer les quantités d'alcool méthylique contenu dans l'alcool éthylique, on procède par comparaison de l'intensité des colorations obtenues avec celles de types préparés à l'avance. Cette comparaison par voie colorimétrique peut se faire de plusieurs manières; dans nos essais, lorsqu'il s'est agi d'évaluer la quantité d'alcool méthylique, on a opéré simultanément avec un type contenant 1 pour 100 d'alcool méthylique. Il faut avoir soin de ramener à un même volume le résidu contenu dans le ballon après l'en-

lèvement de la diméthylaniline. Les réactions colorées sont effectuées en même temps, et la comparaison avec le type indique, avec les erreurs d'approximations inhérentes à tout procédé colorimétrique, la teneur en alcool méthylique.

Nous avons appliqué la méthode à une série de 8 échantillons préparés par les soins de la Société des chimistes de sucrerie et de distillerie, et qui nous furent envoyés sans indications.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

Échantillon	Quantités d'alcool méthylique trouvées dans les échantillons analysés.		Quantités réelles d'alcool méthylique contenues dans les échantillons.	
	—		—	
1.	1	p. 100	1	p. 100
— 2.	4	—	4	—
— 3.	1	—	1	—
— 4.	2	—	3	—
— 5.	2	—	2	—
— 6.	2	—	3	—
— 7.	0	—	0	—
— 8.	0	—	0	—

Des résultats analogues furent trouvés dans des essais faits dans divers laboratoires officiels.

La même méthode peut servir à déceler l'alcool méthylique ajouté en très petite proportion dans l'alcool éthylique (1 pour 1000).

La présence de l'alcool méthylique au 1/10000 peut même être décelée si l'on a soin de procéder à un fractionnement soigné sur l'alcool à essayer. La méthode est donc d'une grande sensibilité.

Les deux points sur lesquels l'attention doit se porter sont les suivants :

1° La pureté de la diméthylaniline et du bioxyde de plomb ;

2° Éloignement complet de la diméthylaniline après condensation ;

3° L'examen de la coloration ne doit avoir lieu qu'après ébullition (1).

(1) *Application de la recherche de l'alcool méthylique.* — Le procédé de recherche de l'alcool méthylique doit être légèrement modifié lorsqu'il s'agit de liqueurs et de spiritueux. On peut procéder de la manière suivante :

50 centimètres cubes du produit à essayer sont étendus de la même quantité d'eau et additionnés de 8 à 10 grammes de chaux éteinte.

Dans le cas d'absinthe ou de liqueurs contenant des essences précipitables par l'eau, on filtre préalablement le liquide étendu d'eau sur une couche de noir, afin de séparer la majeure partie de l'essence.

On distille au moyen d'un appareil à boules ordinaire et on recueille les 25 premiers centimètres cubes que l'on étend avec de l'eau à 150 centimètres cubes après avoir ajouté 70 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5.

Pour oxyder, on met dans le mélange 80 grammes de bichromate de potasse pulvérisé et on l'abandonne pendant environ une heure. On distille à la flamme dans un ballon de 200 centimètres cubes à col peu élevé ; on rejette les 25 premiers centimètres cubes qui passent à une température relativement basse et qui contiennent beaucoup d'aldéhyde acétique ; on continue de distiller jusqu'à ce que le volume recueilli soit d'environ 100 centimètres cubes.

Pour faire la condensation, on verse 50 centimètres cubes du liquide recueilli dans un flacon en verre de petite capacité, et 1 centimètre cube de diméthylaniline soigneusement rectifiée (précaution nécessaire). On mélange, on bouche le flacon et on le place dans un bain-marie à une température d'environ 70-80° pendant 3 heures, en ayant soin d'agiter trois à quatre fois. Le liquide ayant été ensuite rendu franchement alcalin par l'addition de 1 centimètre cube de lessive de soude, on distille à la flamme pour chasser l'excès de diméthylaniline. En général, en distillant, goutte à goutte, il ne reste plus de diméthylaniline après les 30 premiers centimètres cubes recueillis. Il est bon de s'en assurer, sa présence pouvant gêner la réaction ultérieure.

L'oxydation est effectuée de la manière qui a été indiquée pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

On acidule le résidu du ballon avec de l'acide acétique (environ 10 centimètres cubes) et on verse dans un tube à essai. L'oxydation se fait au moyen de bioxyde de plomb finement pulvérisé, en suspension dans l'eau distillée (environ 2 grammes dans un litre). On laisse tomber dans le tube à essai 4 à 5 gouttes de ce liquide : il se forme immédiatement une

§ 3. RECHERCHE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE DANS LES PRODUITS D'ORIGINE VÉGÉTALE

La présence de l'alcool méthylique à l'état libre dans certaines liqueurs naturelles et dans certains végétaux et fruits a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, les uns conduisant à des résultats négatifs, les autres à des résultats affirmatifs.

Gutreit a signalé la présence de l'alcool méthylique dans plusieurs fruits d'ombellifères. On pourrait donc s'attendre, ainsi que le fait remarquer M. Prinsen Geerligs (1), à le rencontrer dans les liqueurs dans la distillation desquelles entrent des grains d'anis ou de cumin. M. Maquenne a signalé l'existence de quantités notables d'alcool méthylique dans des plantes parentes de la canne à sucre,

coloration bleue lorsque la liqueur essayée contient de l'alcool méthylique. Toutefois, il est nécessaire de ne faire l'observation sur la coloration qu'après avoir porté le contenu du tube à essai à ébullition, une fois l'addition de bioxyde de plomb faite.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, les réactions colorées, qui pourraient être produites accidentellement, sont détruites par la chaleur, tandis que la réaction colorée provenant de l'alcool méthylique augmente d'intensité. Elle ne peut être confondue avec aucune autre coloration.

L'absence de coloration est l'indice de l'absence de l'alcool méthylique ; la présence de cet alcool est indiquée par une belle coloration bleue, franche.

Pour faire des dosages quantitatifs, on procédera par comparaison et par voie colorimétrique, comme cela a été indiqué à propos de l'alcool éthylique. Des essais faits dans le laboratoire de M. Friedel et concernant la sensibilité de la méthode ont démontré qu'à la dose de 1/1000 la réaction était encore visible.

(1) *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie*, 1898, p. 1155.

comme l'herbe et le maïs. Il a isolé 10 grammes de cet alcool en partant de 34 kilogrammes d'herbe et 8 grammes en partant de 100 kilogrammes de maïs. Toutefois l'alcool méthylique n'a plus été retrouvé après la fermentation.

La liqueur la plus intéressante à examiner, au point de vue de la recherche de la présence de l'alcool méthylique à l'état libre, est certainement le rhum provenant des alcools distillés de jus ou de mélasse de canne et fermentés par des levures spéciales. Cette recherche est d'autant plus importante que parmi les auteurs qui ont étudié cette question, les uns prétendent, qu'en distillant un jus de canne fermenté spontanément, la tête consiste presque exclusivement en alcool méthylique, tandis que d'autres considèrent l'acide formique et ses éthers qui se trouvent dans le rhum et l'arac comme preuve de la présence de groupes méthyles dans le jus de canne à sucre.

La littérature concernant la fabrication du rhum et de l'arac est encore très limitée, malgré les publications de Herzfeld (1), de Sell (2), de Calmette (3), de Eykmann (4), de Greg (5).

Prinsen Geerlitz a récemment donné un aperçu de cette fabrication telle qu'elle se pratique à Java (6).

Nous nous sommes procurés des échantillons de rhums, provenant de la Martinique et de la Jamaïque, en nous environnant de toutes les garanties

(1) *Zeitschrift für Rübenzucker industrie*, 1890, p. 45.

(2) *Ueber Cognac*.

(3) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1892, p. 604.

(4) *Centralblatt für Bakteriologie*, 1894, p. 3.

(5) *Sugar Cane*, 1896.

(6) *Bulletin de l'Association*, 1898, p. 1155.

possibles au point de vue de l'authenticité. Parmi ces échantillons de rhum, les uns étaient de fabrication relativement récente, les autres provenaient de fabrication très ancienne.

Chaque liqueur a fait l'objet d'une recherche d'alcool méthylique au moyen de la méthode indiquée. En même temps, dans une série d'essais comparatifs, les types de liqueurs ont été additionnés de 1/500° d'alcool méthylique.

Le résultat des expériences a été très net : aucun rhum n'a donné naissance à la réaction bleue de l'hydrol. Au contraire, les essais comparatifs contenant 1/500° d'alcool méthylique l'ont fournie très abondamment.

Ces résultats sont tout à fait concordants avec ceux qui ont été obtenus par Prinsèn Geerlitz : le rhum authentique ne contient pas d'alcool méthylique.

Enfin, dernièrement M. Quantin a repris cette étude et a confirmé encore ces résultats (1).

Nous avons ensuite soumis aux recherches toute une série de liqueurs naturelles ou contenant des essences naturelles :

Cognacs et eaux-de-vie ; eaux-de vie de lie, eaux-de-vie de marc ; absinthes, amers, kirchs, anisettes, kümmel, curacao de diverses provenances.

Les expériences ont porté sur 79 échantillons.

Parmi les liqueurs expérimentées, certains types ont fourni la réaction caractéristique de l'alcool méthylique.

Sur 20 échantillons d'eaux-de-vie de marc, on en a trouvé 4 qui donnaient cette réaction.

A la suite de ces résultats, nous avons exprimé le

(1) QUANTIN. *Annales de chimie analytique*, 1900.

désir qu'il serait utile de répéter ces essais sur un grand nombre d'eaux-de-vie de marc et de se rendre compte si la présence de l'alcool méthylique est due à une distillation mal conduite, poussée trop loin, ou s'il préexiste dans les principes des pulpes et du marc lui-même.

M. Wolff (1) en se servant du procédé que nous avons publié a pu faire une étude intéressante sur cette question ; il a trouvé que l'alcool méthylique pouvait se rencontrer non seulement dans l'eau-de-vie de marc mais dans un certain nombre de jus de fruit. Il a reconnu par des essais comparatifs que la teneur en alcool méthylique augmentait par suite de la fermentation.

Conclusion. — Ces observations sont intéressantes à enregistrer surtout si l'on tient compte des essais décrits plus loin dans lesquels nous avons révélé la présence des acétals dans les mêmes produits. Elles viennent à l'appui de notre hypothèse de l'analogie des processus d'oxydation.

II

RECHERCHE DE LA FORMALDÉHYDE

Recherche et dosage de la formaldéhyde isolée. — Dosage en présence de l'aldéhyde éthylique. — Formaldéhyde polymérisée. — Dosage en présence du méthylal. — Dosage du méthylal.

Au cours de nos essais, nous avons dû rechercher et doser la formaldéhyde soit isolément ou en pré-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1901, p 167.

sence d'autres produits, soit à l'état de combinaison. Il a fallu, dans certains cas, chercher de nouveaux procédés d'analyse.

Nous croyons bon de relater ici les méthodes que nous avons employées et dont la connaissance pourra être de quelque utilité à ceux qui s'intéressent aux questions qui se rattachent aux aldéhydes.

Les cas à examiner sont les suivants :

- 1° Formaldéhyde isolée ;
- 2° Formaldéhyde en présence d'aldéhyde acétique ;
- 3° Formaldéhyde polymérisée ;
- 4° Méthylal et acétal méthylénique ;
- 5° Formaldéhyde en présence de méthylal.

§ 1. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA FORMALDÉHYDE

1° Lorsqu'on oxyde le tétraméthyldiamidodiphénylméthane :



par le bioxyde de plomb et l'acide acétique, il se manifeste une coloration bleue intense résultant de la formation de l'hydrol correspondant.

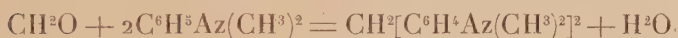
Nous avons utilisé cette réaction pour reconnaître, dans une solution, la présence de la formaldéhyde à l'état libre ou, dans certains cas, à l'état de combinaison. On verse un demi-centimètre cube de diméthylaniline dans la solution à essayer et on l'agite vivement après l'avoir acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique. La combinaison entre la diméthylaniline et la formaldéhyde s'effectue facilement en chauffant le liquide pendant une demi-heure

au bain-marie. Après l'avoir rendu alcalin par la soude on le porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de la diméthylaniline ait complètement disparu, puis on le passe à travers un petit filtre en papier. Après lavage on étale le filtre au fond d'une petite capsule en porcelaine, on l'humecte par de l'acide acétique et l'on projette une très petite quantité de bioxyde finement pulvérisé. La coloration bleue de l'hydrol sera l'indice de la présence de l'aldéhyde formique.

On se conforme d'ailleurs aux prescriptions qui ont été données dans le chapitre précédent concernant le choix de la diméthylaniline et du bioxyde de plomb dans la recherche de l'alcool méthylique.

C'est le procédé que nous avons employé chaque fois que nous avons eu une recherche délicate à faire sur la formaldéhyde.

Le même procédé peut servir à doser la formaldéhyde quantitativement selon la formule :



Il suffit de chauffer au bain-marie pendant 6 heures le liquide contenant la formaldéhyde en solution avec du sulfate de diméthylaniline pour obtenir la base à partir du poids de laquelle on calcule la quantité d'aldéhyde.

Nous avons indiqué déjà ce procédé comme étant employé dans l'industrie.

2° Nous avons reconnu que la formation de l'anhydroformaldéhyd'aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{CH}^2$ s'effectuait facilement lorsqu'on faisait agir la formaldéhyde sur l'aniline, non pas en présence des acides comme cela est généralement décrit, mais simplement en solution aqueuse étendue. Cette solution aqueuse d'aniline est obtenue en dissolvant 3 grammes d'aniline

dans 1 litre d'eau distillée. Dans un tube à essai, on mélange 20 centimètres cubes de cette solution avec 20 autres centimètres cubes du liquide à essayer et neutralisé. En présence de l'aldéhyde, il se forme après plusieurs heures un nuage blanc très léger. Cette réaction est très sensible; elle permet de reconnaître la formaldéhyde dans une solution au $\frac{1}{20\ 000}$.

Dans ce cas, le trouble n'apparaît qu'après 24 heures. Cette réaction est commune à l'aldéhyde acétique, ainsi qu'aux autres aldéhydes de la série grasse.

La réaction d'après laquelle se produit l'anhydroformaldéhyde aniline :



peut être utilisée pour le calcul de l'aldéhyde (1) quoique la formule de constitution de ce composé n'ait pas été établie d'une façon bien rigoureuse.

Voici comment nous avons décrit le procédé :

Dans une dissolution de 3 grammes d'aniline dans 1 litre d'eau, on laisse tomber goutte à goutte en agitant de 1 à 4 centimètres cubes de la solution à titrer, selon sa concentration présumée. Il se forme un nuage blanc qui, après plusieurs agitations, finit par se déposer complètement. Après quarante-huit heures, on filtre le liquide sur un papier taré et l'on s'assure que les eaux filtrées contiennent un excès d'aniline; on sèche à 40° et l'on détermine le poids du précipité. La quantité de formaldéhyde correspondante sera donnée par l'équation précédente.

3°. Enfin nous avons encore indiqué comme autre procédé de dosage rapide de la formaldéhyde l'em-

(1) TRILLAT. *Comptes rendus*, 24 avril 1893.

ploi de la réaction chimique qui régit la formation de l'hexaméthylène-tétramine :



Lorsqu'on mélange une solution d'aldéhyde formique avec un excès d'ammoniaque, il se produit un dégagement abondant de chaleur : par simple évaporation on obtient l'hexaméthylène-tétramine. Ce corps est un peu volatil, toutefois en évaporant avec précaution la perte devient négligeable et ne dépasse pas 1/4 pour 100.

Nous procédons de la manière suivante.

La solution d'aldéhyde formique est mélangée dans un flacon refroidi dans l'eau avec une solution d'ammoniaque. Si la solution de formaldéhyde est concentrée (de 20 à 40 pour 100 par exemple) on opère sur 5 centimètres cubes de liquide. Pour des solutions plus étendues on prend 10 à 20 centimètres cubes. On ajoute la dissolution d'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale subsiste après quelques minutes d'agitation. Le contenu du flacon est ensuite vidé et lavé dans une capsule plate métallique semblable à celle dont on se sert pour faire les extraits de vins. On évapore ensuite au bain-marie à une température voisine de l'ébullition. Il est nécessaire lorsque le liquide devient pâteux d'agiter sans interruption au moyen d'une spatule jusqu'au moment où le produit réduit en poudre ne donne plus de perte à la pesée.

On calcule le poids de formaldéhyde d'après l'équation donnée.

M. Pellet (1) a apporté quelques modifications à la méthode.

(1) PELLET. *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie*, 1899.

§ 2. FORMALDÉHYDE EN PRÉSENCE DE L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE

1° Pour caractériser la formaldéhyde en présence de l'aldéhyde acétique, on commence à détruire l'aldéhyde acétique en additionnant le liquide à analyser d'une très petite quantité de soude qui la résinifie tandis que la formaldéhyde est à peine transformée (1). Ce procédé ne peut être que qualitatif.

2° Ou bien on chauffe le liquide en présence de l'acide sulfurique ou du perchlorure de fer avec de l'alcool éthylique, de manière à provoquer la formation du méthylal $\text{CH}^2(\text{OCH}^3)$ selon la méthode que j'ai décrite (2). On combine ensuite avec la diméthylaniline.

Dans ces conditions, le dérivé du résidu éthylénique se fait difficilement : la présence de la formaldéhyde est ensuite caractérisée par la coloration bleue.

§ 3. TRIOXYMÉTHYLÈNE

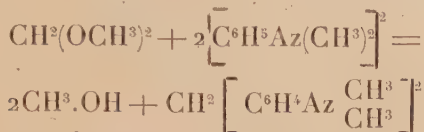
Pour doser le trioxyméthylène on le dissout dans de la diméthylaniline et on fait la base tétraméthylée. La réaction s'opère bien en tube scellé en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique pour favoriser la condensation.

(1) Il se forme une petite quantité de formiate de soude.

(2) TRILLAT et CAMBIER, 1894; *Bulletin Soc. chim.*, 1894, p. 817
Comptes rendus, p. 18.

§ 4. MÉTHYLAL

Le méthylal se combine avec la diméthylaniline avec la plus grande facilité d'après l'équation :



L'opération se fait en présence d'acide sulfurique et en flacon scellé pour éviter la perte de méthylal. On chauffe pendant 6 heures au bain-marie et on termine comme il a été déjà indiqué plus haut.

Les rendements en base lorsque l'on part du méthylal pur sont rigoureusement quantitatifs (même mode opératoire que pour le dosage de l'aldéhyde formique au moyen de la diméthylaniline).

§ 5. FORMALDÉHYDE ET MÉTHYLAL

Un cas intéressant et qui se présente souvent est celui du dosage de la formaldéhyde en présence du méthylal.

Chaque fois que l'on oxyde l'alcool méthylique en vue de l'obtention de la formaldéhyde, il y a toujours production plus ou moins grande de méthylal. Les expériences que nous avons faites le démontrent surabondamment.

Tantôt on peut avoir intérêt à doser simultanément les deux produits, tantôt il y a lieu de connaître leur poids respectif.

1° *Cas du dosage simultané de la formaldéhyde et du méthylal.*

On se sert de la méthode qui consiste à faire le tétraméthyldiamidodiphénylméthane. Les deux réactions signalées plus haut, l'une à propos du méthylal, l'autre à propos de la formaldéhyde, ont lieu en même temps.

Ce procédé doit être employé toutes les fois que l'on veut connaître la quantité totale d'aldéhyde formique obtenue et utilisable.

2° *Cas du dosage séparé.*

Pour doser séparément chacun des deux éléments, on ajoute de l'ammoniaque dans le liquide à analyser et on fait une extraction à l'éther.

L'éther enlève facilement le méthylal qui ne se combine pas à l'ammoniaque tandis que la formaldéhyde reste à l'état de combinaison ammoniacale dans la partie aqueuse laissée par l'éther.

On peut ensuite doser séparément, dans chacune des deux portions du liquide séparé, la formaldéhyde d'une part et le méthylal de l'autre.

A la suite des procédés d'analyse de la formaldéhyde que nous avons publiés, il a paru un grand nombre de nouvelles méthodes.

Au point de vue qualitatif, on a préconisé comme réactif la solution ammoniacale de nitrate d'argent (1), le chlorhydrate de phénylhydrazine (Vitali) (2), le bisulfite de rosaniline, la diphenylamine (Richemond),

(1) *Pharmaceut. Zeitung*, 1898, 338.

(2) *Bolletino chimico farmaceutico*, 1898, 321.

l'acide phénylsalicylique (1), le réactif de Nessler, la phloroglucine (Jorissen) (2), la résorcine (3), etc.

Au point de vue quantitatif, on a signalé des méthodes à l'hydroxylamine (Brochet, Cambier), à l'iode, au cyanure de potassium, à l'acide azotique, etc.

Les réactions qualitatives préconisées pour la recherche de la formaldéhyde n'ont à notre avis qu'une valeur relative parce qu'elles sont communes à toutes les aldéhydes, souvent aux cétones, sans compter l'ignorance dans laquelle on se trouve sur la nature des réactions colorées qui ont lieu. Et encore faut-il ajouter que non seulement les aldéhydes et leurs cétones mais un certain nombre de leurs dérivés donnent des réactions identiques.

Dans cette étude, nous n'avons utilisé que la réaction de la diméthylaniline qui est délicate il est vrai et demande une certaine pratique, mais elle a l'avantage d'être caractéristique pour la formaldéhyde ou ses dérivés immédiats à l'exclusion des autres aldéhydes et des cétones.

Quant aux méthodes quantitatives, nous avons préféré effectuer les dosages soit par l'ammoniaque, soit par la diméthylaniline parce que la sensibilité de ces méthodes est suffisante, et parce qu'elles permettent de tenir compte des dérivés qui accompagnent l'aldéhyde formique.

(1) *Amer. Journ. of Pharm.*, 1869, p. 617.

(2) *Journal de Pharmacie de Liège*, 1897, p. 129.

(3) *Amer. Journal*, 1900.

CHAPITRE VII

ALCOOL ÉTHYLIQUE

Oxydation de l'alcool éthylique. — Étude des produits d'oxydation. — Influence des substances de contact. — Influence de l'air. — Applications diverses.

§ I. — OXYDATION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE SOUS L'INFLUENCE DE L'ACTION DE CONTACT

L'oxydation de l'alcool éthylique par l'action de contact est connue depuis que Davy en 1821 a observé qu'une spirale de platine préalablement chauffée se maintenait incandescente lorsqu'elle était en contact avec un mélange d'air et d'alcool.

Les observations qui ont été faites sur la décomposition des vapeurs d'alcool à haute température sont assez nombreuses mais peu concordantes.

Reiset et Millon (1) ont trouvé que la vapeur d'alcool passant dans un tube rempli de porcelaine et chauffé à 300° ne se décomposait point; si au contraire le tube contenait de l'éponge de platine, la décomposition avait lieu dès 220°.

Cette expérience nous démontre encore la diffé-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. 13, p. 280.

rence d'action que peuvent exercer des corps de nature diverse.

L'étincelle électrique d'un appareil d'induction agit d'une manière analogue : dans les produits de décomposition se trouve l'acétylène parmi divers hydrocarbures (1).

L'alcool pur n'est pas traversé par le courant de la pile. S'il est additionné de potasse, la décomposition a lieu : il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et de l'aldéhyde qui se résinifie au pôle positif.

Lorsque la vapeur d'alcool mélangée d'oxygène arrive au contact du platine ou d'autres métaux de ce groupe elle subit une élimination d'eau : il se forme de l'acide carbonique, de l'aldéhyde acétique, des acides acétique, formique : l'action est d'autant plus énergique que le métal est plus divisé : le noir de platine la favorise particulièrement (2). On connaît d'ailleurs l'expérience pour ainsi dire classique qui consiste à enflammer l'alcool par simple contact avec du noir de platine.

D'après Marchand (3), lorsqu'on fait passer des vapeurs d'alcool à travers un tube de porcelaine au rouge, on obtient un dépôt de charbon et il se forme de l'aldéhyde acétique, du naphthalène, du benzène, de l'acide phénique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'aldéhyde méthylique, de l'éthylène et de l'eau. C'est une réaction pyrogénée.

Il est presque inutile de signaler le phénomène de l'acétification qui est la transformation de l'alcool éthylique en acide acétique sous l'influence d'un

(1) PERROT. *Comptes rendus*, t. 17, p. 350.

(2) WURTZ. *Dict.*, I, p. 107.

(3) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 13, 987.

mycoderme ; enfin rappelons pour mémoire seulement l'expérience de Béchamp qui consiste à faire fermenter de l'alcool avec la viande en présence de la craie et qui donne au lieu d'acide acétique de l'alcool caprylique et des homologues (1).

Expérience. — L'oxydation de l'alcool éthylique au moyen de l'appareil d'étude est des plus simples.

50 centimètres cubes d'alcool sont placés dans le ballon récipient légèrement chauffé à 30°. On aspire un courant d'air et on fait passer un courant électrique d'une intensité de 2 ampères dans la spirale de platine qui commence immédiatement à rougir. On interrompt alors le courant électrique car à partir de cet instant, l'incandescence se maintient d'elle-même par suite de l'oxydation des vapeurs d'alcool.

On dirige l'expérience de manière qu'il ne se forme pas de produits acides dans les flacons condenseurs : la présence de l'acide carbonique est décelée par le précipité qui se forme dans le flacon qui contient de l'eau de chaux.

Pour arriver à ce résultat, il est nécessaire que l'eau du réfrigérant soit maintenue à une température inférieure à 50° et que le courant électrique ne dépasse pas 2 ampères ; l'incandescence doit être rouge sombre, visible au jour.

Dès que l'appareil a fonctionné quelques minutes, on peut constater que les liquides des flacons contiennent de l'aldéhyde acétique que l'on peut facilement caractériser déjà par l'odeur et en faisant un prélèvement de quelques gouttes du liquide condensé que l'on agite avec de l'eau d'aniline. Il se forme

(1) *Comptes rendus*, t. 58, p. 135.

immédiatement un précipité blanc qui correspond à l'éthylidène-aniline :



Une fois l'opération terminée, le contenu des flacons est réuni. On a soin de mettre à part les deux premiers flacons qui contiennent de l'aldéhyde très concentrée. On distille en ayant soin de faire passer un courant d'eau glacée dans le réfrigérant et on recueille tout ce qui passe jusqu'à la température de 80°.

On joint le contenu des deux premiers flacons au liquide distillé et on rectifie en ayant soin de ne recueillir que ce qui passe jusqu'à 25°; on obtient ainsi de l'aldéhyde acétique à peu près pure contenant des traces d'alcool.

Voici un tableau résumant les conditions dans lesquelles on a opéré et les rendements :

Alcool entraîné.	50 centimètres cubes
Débit d'eau par la trompe.	3 litres par minute
Durée du passage de l'air.	4 heures
Ampèremètre.	0°
Aldéhyde acétique obtenue.	16,80 o/o
Recherche de l'acide carbonique.	Traces
— — acétique.	Traces
— de l'acétal.	2-3 o/o

Recherche de l'acétal. — Pour rechercher l'acétal nous avons pris les résidus du ballon après séparation de l'aldéhyde acétique. On ajoute au liquide une petite quantité de soude; cette opération a pour but de résinifier les traces d'aldéhyde qui n'ont pas été entraînées dans la distillation. On filtre et on extrait l'éther. On constate par l'eau d'aniline qu'il ne se forme plus de trouble, que le nitrate d'argent ammoniacal n'est pas réduit; donc, absence d'aldéhyde libre.

La solution étherée est évaporée avec beaucoup de précaution ; le résidu est additionné d'acide sulfurique au 1/3, chauffé à l'ébullition et distillé.

Le produit recueilli se trouble par l'eau d'aniline ; il a été caractérisé comme étant de l'aldéhyde acétique.

Or comme l'aldéhyde n'existait pas à l'état de liberté dans le liquide précédent, il faut admettre qu'elle était combinée avant le traitement à l'alcool à l'état d'acétal ; celui-ci n'offrant aucune des réactions de l'aldéhyde mais pouvant la régénérer sous des influences énergiques. Il a été jugé inutile de caractériser l'alcool éthylique qui a dû se former au cours de cette recherche.

Comme nous le verrons plus loin, la constatation de la formation de l'acétal méritait d'être signalée.

§ 2. ÉTUDE DES PRODUITS FORMÉS

Nous avons vu à propos de l'alcool méthylique que selon la température à laquelle avait lieu l'oxydation, les produits formés variaient depuis la formaldéhyde, premier terme d'oxydation, jusqu'à l'acide carbonique et l'oxyde de carbone en passant par le méthylal.

Nous avons répété la même expérience avec de l'alcool éthylique.

Dans une première expérience effectuée en chauffant directement les vapeurs d'alcool éthylique mélangées d'air dans l'appareil à chauffage direct, on obtient déjà de l'aldéhyde acétique à une température inférieure à 200°. La proportion d'aldéhyde augmente à partir de cette température jusqu'au rouge sombre. On peut alors constater la présence de l'acide acétique. A la température rouge cerise et au rouge blanc

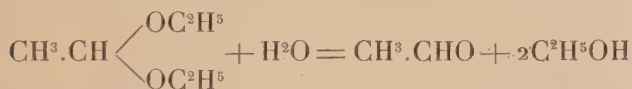
l'acide acétique disparaît, il y a formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Ces résultats sont faciles à vérifier au moyen de l'appareil à courant électrique.

Ils sont conformes à la théorie et conformes aux résultats obtenus avec l'alcool méthylique dont l'étude a été relatée plus haut et qui démontre que la formation du méthylal se faisait en plus grande quantité à basse température.

Pour mieux interpréter ces résultats et les confirmer, nous avons fait passer de l'aldéhyde acétique dans l'appareil à oxydation en même temps qu'un courant d'air; nous avons constaté la présence de l'acide acétique et la production d'acide carbonique. Si maintenant on remplace l'aldéhyde acétique par de l'acétal on régénère à la température rouge sombre l'aldéhyde acétique et l'alcool éthylique qui s'oxyde partiellement à son tour, donnant ensuite les produits d'oxydation signalés.

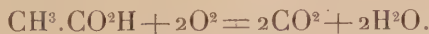
L'acétal comme le méthylal subit donc une décomposition sous l'influence de la spirale de platine :



l'aldéhyde acétique sous l'influence de l'oxydation prolongée est transformée en acide acétique :



pour être finalement brûlée et donner de l'acide carbonique :



Conclusion. — Ces réactions effectuées en partant de produits isolés sont l'image de ce qui se passe

dans l'appareil à oxydation lorsqu'on y fait passer un courant d'air chargé d'alcool. Nous voulons dire par là que l'acétal provenant de l'oxydation de l'alcool éthylique peut être alternativement formé et dissocié.

Ces réactions sont donc réversibles.

§ 3. INFLUENCE DE LA SUBSTANCE DE CONTACT

Les essais qui ont été faits sont les mêmes que pour l'alcool méthylique. Nous avons trouvé qu'un nombre considérable de substances étaient susceptibles de transformer partiellement l'alcool éthylique en aldéhyde et en acide acétique.

Expérience. — (a) Dans un ballon de 250 centimètres cubes, surmonté d'un long tube de 1^m,50 directement soudé au ballon (1) et sur lequel on fixe un réfrigérant, on met de l'alcool ne contenant aucune trace de produit réducteur. On y fait passer un faible courant d'air à la température ordinaire en ayant soin de diviser l'air. Après quelques heures, on peut déjà constater la formation d'un produit réducteur.

L'introduction de corps inertes (charbon, coke, verre pilé, porcelaine, brique, etc.) favorise la formation de l'aldéhyde acétique. Nous n'avons pas obtenu d'acide acétique dans cette expérience.

(b) Dans un tube allongé de 1 mètre de longueur et 2 centimètres de diamètre chauffé dans un bain-marie, on place des fragments de coke, de charbon, de pierre ponce, etc., et on y fait arriver un courant d'air ayant barboté dans de l'alcool.

(1) Dans cette expérience, il est nécessaire d'opérer en l'absence complète de tout contact avec le liège et le caoutchouc. C'est pour cette raison que nous avons adopté ce dispositif.

Dans ces expériences, comme on le voit, l'air se trouve en grand excès par rapport aux précédentes. Le contenu des flacons récepteurs soumis à l'analyse révèle, dans chaque essai, la formation de petites quantités d'aldéhyde acétique et d'acide acétique. Les résultats obtenus sont donc analogues à ceux que donne l'alcool méthylique.

§ 4. INFLUENCE DE L'AIR

Nous nous sommes servi de l'appareil déjà décrit à propos de l'étude des produits d'oxydation de l'alcool méthylique. Au lieu de faire passer un courant d'air dans l'alcool, nous avons fait le vide : les produits entraînés étaient recueillis dans des récipients refroidis convenablement.

1^{re} *Expérience.* — On a eu soin, comme dans le cas de l'alcool méthylique, de faire fonctionner l'appareil pendant quelques minutes afin de bien chasser l'air. On a ensuite porté le bain d'air à une température inférieure à 400°.

La spirale n'est pas devenue incandescente, les produits recueillis ont été de l'aldéhyde acétique et des traces d'acides acétique et carbonique.

2^e *Expérience.* — Dans cette deuxième expérience, on a employé l'appareil à tube de verre à chauffage direct. Le reste du dispositif était le même que précédemment.

Au rouge sombre, même résultat que dans la première expérience.

3^e *Expérience.* — La troisième expérience a eu pour but non seulement de se rendre compte de la nature des produits formés mais aussi de leurs proportions

relatives. C'est donc une expérience parallèle à celle qui a été faite à propos de la recherche des produits d'oxydation de l'alcool méthylique en présence d'air.

Pour éviter des dissociations superposées, on a refroidi au moyen d'un serpentín la partie du tube de verre placée immédiatement après la spirale de platine, de manière à condenser les vapeurs formées.

L'alcool employé soigneusement déshydraté était placé dans un ballon chauffé au bain-marie.

La spirale ayant été portée à l'incandescence après les précautions déjà indiquées précédemment, on faisait le vide de manière à provoquer l'ébullition.

On a observé que l'incandescence ne se maintenait pas lorsqu'on retirait la flamme.

Les produits de condensation étaient reçus dans 7 flacons récepteurs disposés comme il suit :

I, II, III, flacons vides et desséchés,

IV, V, VI, flacons contenant de l'eau,

VII, flacon renfermant une liqueur déci-normale.

Dans les flacons I, II, III, IV, V, VI, on a dosé l'eau formée, l'aldéhyde et les acides volatils. Dans le flacon VII, on a recherché spécialement l'acidité (acide acétique et carbonique).

L'eau a été évaluée en prenant les titres alcooliques de l'alcool avant et après l'opération : l'aldéhyde acétique a été évaluée en pesant la quantité d'éthylidène-aniline que le mélange du contenu des flacons a fournie. L'acidité a été déterminée par titration.

Pour rechercher l'acide carbonique, on a évaporé une portion de la liqueur dans le vide ; lorsque la liqueur est très concentrée, on y ajoute de l'acide chlorhydrique : le gaz qui se dégage, reçu dans une solution aqueuse d'hydrate de baryte, a fourni un abondant précipité de carbonate de baryte.

Une autre portion de la liqueur a été évaporée à sec; en présence d'acide sulfurique, il y a eu un dégagement d'acide acétique : en ajoutant de l'alcool une forte odeur d'acétate d'éthyle s'est manifestée.

Ces deux expériences démontrent donc la présence de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

Le but de cette expérience n'a pas été de déterminer rigoureusement les quantités de produits formés, la disposition de l'appareil ne s'y prêtant pas. Nous avons simplement voulu nous rendre compte si l'aldéhyde acétique se produisait en l'absence d'oxygène.

Conclusion. — Nos expériences prouvent donc très nettement qu'en l'absence d'air, l'alcool éthylique peut à une certaine température et dans certaines circonstances fournir l'aldéhyde et l'acide acétique comme c'est le cas en présence de l'oxygène.

§ 4. INFLUENCE DE L'EAU ET DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE D'INCANDESCENCE

La présence de l'eau n'est pas un obstacle à l'oxydation des vapeurs d'alcool éthylique par le contact de la spirale de platine. Il y a en cela concordance dans les résultats obtenus avec l'alcool méthylique et les autres alcools.

Expérience. — Nous nous sommes servi du même appareil avec la même disposition pour le mode opératoire.

En partant de l'alcool absolu, nous avons pu provoquer l'incandescence de la spirale de platine à la température de 260°.

L'addition d'eau (de 2 à 3 o/o) abaisse très nette-

ment cette température, et il y a un minimum (225°) à partir duquel une nouvelle addition d'eau la fait remonter.

Dans ces expériences, on a opéré sur 50 centimètres cubes d'alcool ou de mélange d'alcool et d'eau, chauffé à une température de 40° . Le débit de la trompe à eau déterminant le courant d'air était de $3^1,300$ environ par minute.

La spirale de platine avait été confectionnée avec un fil de 20 centimètres de longueur sur $2/10$ de millimètre de diamètre.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

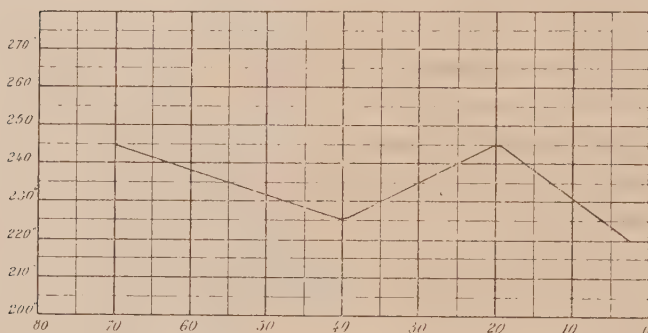


FIG. 4. — Courbe de variation de la température à laquelle se produit l'incandescence de la spirale de platine sous l'influence d'un mélange de vapeurs d'alcool éthylique et d'eau. (Les chiffres horizontaux indiquent les proportions d'eau pour 100 d'alcool éthylique).

Comme pour l'alcool méthylique, ces résultats pris en eux-mêmes ne peuvent pas être généralisés, ils ne s'appliquent qu'aux conditions dans lesquelles nous avons opéré.

Conclusion. — La conclusion que l'on peut en tirer peut se formuler ainsi :

L'incandescence d'un fil de platine peut être provoquée par un mélange d'air et de vapeur d'alcool éthylique à une température inférieure à 300° .

L'eau n'est pas un obstacle au phénomène d'oxydation : sa présence peut même abaisser la température à laquelle se produit l'incandescence de la spirale de platine.

APPLICATIONS DIVERSES

§ 5. PRÉSENCE DE L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE ET DE L'ACÉTAL DANS LES ALCOOLS

Présence de l'aldéhyde acétique. — Nous venons de voir avec quelle facilité l'alcool éthylique pouvait s'oxyder sous certaines influences. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que l'aldéhyde acétique se trouve en quantité relativement abondante dans les têtes de distillation de l'alcool. Les expériences que nous avons relatées plus haut indiquent que la formation de l'aldéhyde acétique peut être expliquée par l'oxydation de l'alcool au moyen de l'oxygène de l'air.

D'autre part, nous avons vu que les vapeurs d'alcool chauffées à haute température, pouvaient donner de l'aldéhyde acétique, sans intervention de l'air : il est donc possible qu'une petite fraction de l'aldéhyde acétique ait pu se former, sous certaines influences, en son absence.

La production de l'aldéhyde occasionnée par l'oxygène de l'air est toute naturelle étant donnée la notion que nous avons acquise de l'influence des substances de contact.

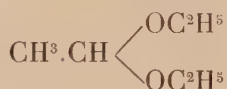
La fabrication de l'alcool présente certaines phases qui doivent contribuer à son oxydation partielle.

C'est ainsi que la filtration à travers du charbon poreux, en présence de l'air, doit faciliter beaucoup la production d'aldéhyde.

En résumé, en nous appuyant sur nos expériences, nous pensons même que l'aldéhyde se produit au cours de la fabrication, soit sous l'influence de la levure morte ou vivante, agissant comme substance de contact, soit dans les filtrations sur des corps poreux, soit enfin au contact des parties superficielles des appareils.

Présence de l'acétal. — L'expérience nous a appris que là où il y avait production d'aldéhyde, on pouvait rencontrer l'acétal correspondant. Comme l'aldéhyde se produit dans la fabrication de l'alcool, il y avait donc lieu de le rechercher.

La présence de l'acétal éthylique :



comme produit accessoire de la distillation de l'alcool au cours de sa fabrication, a été signalé par Geuther (1), par Kraemer et Pinner (2).

Ces deux chimistes, en opérant sur 1500 litres d'alcool, ont pu obtenir un produit huileux passant en dernier lieu à la distillation. Ce produit possédait une composition très variable, les auteurs ont pu cependant retirer une assez grande quantité d'aldéhyde et un liquide distillant à 103°-105°, auquel ils ont attribué la composition de l'acétal éthylique :



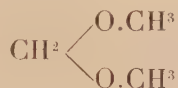
(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 76, p. 62.

(2) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 2, p. 403; t. 4, p. 787.

Kékulé (3) a pensé au contraire que ce prétendu acétal trouvé par Kraemer et Pinner dans l'alcool brut n'était autre que de la paraldéhyde. La facilité en effet avec laquelle se polymérise l'aldéhyde acétique qui se forme dans le cours de la fabrication de l'alcool pourrait expliquer la formation d'un liquide à point d'ébullition élevé.

Kraemer et Pinner ont rejeté la supposition de Kékulé et ont maintenu le fait de la présence de l'acétal.

Les expériences que nous avons faites sur l'alcool méthylique qui nous ont démontré le mécanisme de la formation du méthylal :



sont déjà de nature à nous faire supposer que par analogie l'acétal peut se trouver dans l'alcool brut puisque celui-ci contient toujours de l'aldéhyde acétique à un moment donné.

Afin d'élucider la question d'une manière définitive nous avons répété l'expérience que nous avons effectuée dans le cas de l'alcool méthylique.

Expérience. — Dans 2 flacons de 125 centilitres soigneusement bouchés avec des bouchons parafinés et ficelés, nous avons mélangé :

	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.
Alcool à 95°.	85 gr.	95 gr.
Aldéhyde acétique.	15 gr.	5 gr.

Les flacons ont été placés dans une étuve à 35°.

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 4, p. 718.

Dans une deuxième série d'essais, nous avons pris de l'alcool plus étendu.

	3 ^e essai.	4 ^e essai.
Alcool à 95°.	40 gr.	40 gr.
Eau.	45 gr.	55 gr.
Aldéhyde acétique.	15 gr.	5 gr.

Les flacons ont été placés dans la même étuve pendant plusieurs jours.

Pour rechercher l'acétal, nous avons procédé de la manière suivante :

Les liquides ont été soigneusement rectifiés et les parties passant dans le voisinage de 100° lavées plusieurs fois avec une petite quantité d'eau salée.

Le résidu ne possédait aucune des propriétés caractéristiques des aldéhydes.

On l'a ensuite mélangé de 3 fois son poids d'eau et additionné d'acide sulfurique. En portant le mélange à l'ébullition et en recueillant dans un récipient refroidi le liquide distillé, on a pu l'identifier ultérieurement avec l'aldéhyde acétique (1).

En opérant de cette façon sur des prélèvements effectués après 24 heures, 2 jours, 8 jours et 30 jours, nous avons pu constater la formation d'acétal éthylique dans les essais mentionnés, à partir du 8^e jour.

Il est fort possible que la lumière, l'élévation de température, la présence de corps étrangers, facilitent ou accélèrent la formation de l'acétal.

Conclusion. — L'acétal éthylique est un produit

(1) Il est difficile d'isoler l'acétal de manière à le caractériser par son point de distillation à moins que l'on ne dispose d'une quantité relativement grande de matières premières. Les chimistes qui ont étudié les acétals de la série grasse savent la difficulté que présente l'isolement de ces corps par simple distillation.

qui peut se former normalement dans le cours de la fabrication de l'alcool.

Cette combinaison peut s'effectuer peu à peu sans le secours d'aucun agent chimique.

§ 6. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SUR LE VIEILLISSEMENT DES ALCOOLS

Les observations que nous avons relatées sont de nature à apporter quelques éclaircissements à la question si intéressante du vieillissement des alcools. On est généralement d'avis que la formation des bouquets ou du parfum des vins est due à une oxydation et à une éthérification de l'alcool. Cela est partiellement vrai, mais on n'a pas tenu compte de la formation des acétals provenant de la condensation des produits d'oxydation de l'alcool éthylique et de celle des autres alcools qui l'accompagnent dans la fermentation, alcools dont la nature et la proportion doivent varier selon le cépage ou selon les circonstances dans lesquelles s'est effectuée la fermentation.

Aussi toute l'attention des œnologues s'est-elle spécialement portée vers la formation des éthers dont les principaux termes seraient dérivés des acides acétique, propionique, butyrique, caproïque, œnanthylique, caprylique, etc.

Si on considère l'ensemble des travaux et des expériences qui ont conduit les œnologues à fixer le nombre et l'importance de ces éthers, on est en droit d'émettre quelques restrictions au sujet des conclusions qu'ils ont formulées.

Beaucoup de ces déterminations sont basées sur des distillations fractionnées.

Or, la séparation par distillation d'un mélange complexe d'alcools, d'éthers divers et d'eau, devient d'une difficulté considérable si on veut isoler complètement les composants de manière à avoir leur point de distillation.

L'expérience nous apprend que la moindre quantité d'eau ou d'un alcool étranger influe énormément sur le point de distillation de ces éthers et qu'il faudrait pour caractériser aussi bien les éthers que les alcools supérieurs, opérer sur une quantité de matière première plus considérable.

Mais, quelle qu'ait été la défectuosité plus ou moins grande des méthodes employées, on n'a pas cherché à se rendre compte de l'existence ou de la possibilité de la formation des acétals dans les alcools d'origine naturelle.

Nous pourrions déjà prévoir cette formation, ne serait-ce que par le résultat des essais que nous avons effectués et dans lesquels nous avons trouvé que l'acétal éthylique accompagnait l'aldéhyde; cette manière de voir est confirmée par la constatation qui a été faite de la présence de cet acétal dans l'alcool brut, ainsi que nous venons de l'expliquer précédemment.

D'autre part, nous avons vu que l'aldéhyde acétique était susceptible de se combiner à la longue à l'alcool éthylique sans la présence d'aucun acide et sans besoin d'une élévation de température. Les aldéhydes que l'on trouve dans les jeunes eaux-de-vie doivent donc aussi à la longue se combiner avec l'alcool qui en forme la principale partie.

Au fur et à mesure que l'alcool s'oxyde sous diverses influences et qu'il y a formation d'aldéhydes, la production d'acétals doit augmenter. Si cette théorie est exacte, elle devrait être vérifiable par l'expérience.

C'est ce que nous avons tâché d'établir par les essais suivants

Expérience. — Nous nous sommes procuré des liqueurs naturelles ou composées avec des essences naturelles, en nous entourant de toutes les garanties d'authenticité nécessaire et nous avons opéré de la manière suivante :

10 centimètres cubes de chaque liqueur ont été additionnés de 1 centimètre cube de diméthylaniline soigneusement rectifiée et de 1 centimètre cube d'acide sulfurique au 1/10°.

Le liquide, renfermé dans un ballon hermétiquement bouché, a été chauffé au bain-marie pendant 3 heures. Ces conditions sont celles qui ont été indiquées pour effectuer la condensation dans le procédé concernant la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

L'excès de diméthylaniline a été chassé et le liquide a été soumis ensuite à l'oxydation au moyen du bioxyde de plomb, en présence d'acide acétique.

La partie gauche du tableau suivant indique les résultats obtenus.

Ainsi que le démontre ce tableau, plusieurs liqueurs ont donné une coloration bleue ou verte dans certains cas, mais aucune de ces colorations ne résiste à la chaleur. La coloration bleue instable, obtenue par la condensation directe du liquide expérimenté avec la diméthylaniline, correspond, d'après nos recherches, à la formation de la base :



provenant de la combinaison de 2 molécules de

diméthylaniline avec 1 molécule d'aldéhyde acétique.

Elle est donc l'indice de la présence, dans la plupart des spiritueux, de dérivés aldéhydiques de la classe des acétals qui se sont combinés avec la diméthylaniline, d'après l'équation exposée plus haut.

NATURE DES ÉCHANTILLONS	NOMBRE d'ÉCHANTILLONS	ESSAIS
		de CONDENSATION DIRECTE
Rhum Jamaïque, 10 ans.	3	1, coloration bleue instable
Rhum blanc, même provenance. . .	2	Id.
Rhum Martinique, 8 ans.	4	Id.
Rhum blanc, 8 ans.	2	Rien
Rhum jeune.	6	2, coloration bleue instable
Rhum français.	5	1, coloration bleue instable
Vieux cognacs.	5	3, coloration bleue instable
Fins bois vieux à 46°.	3	2, coloration bleue instable
Fins bois à 66°.	3	Rien
Marc de Bourgogne.	5	Id.
Marc du Midi.	15	Id.
Eaux-de-vie de lies.	3	Id.
Absinthes.	7	1, coloration bleue instable
Kirschs.	9	Rien
Amers.	3	Id.
Anisette.	2	Id.
Kümmel.	1	Id.
Curaçao.	1	Id.
TOTAL.	79	

Sur 79 liqueurs diverses, 12 ont donné la coloration caractéristique de la présence d'un acétal éthylique.

Conclusion. — La conclusion à tirer de ces considérations et de ces expériences, c'est que dans le vieillissement des alcools, les aldéhydes primitivement

formées par l'oxydation des alcools, probablement sous l'influence de contact, disparaissent peu à peu et donnent lieu à la naissance d'acétals (1).

(1) Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par M. ROCQUES (Conférences de l'Institut Pasteur, *Revue générale de chimie*, 1901, p. 93). Ce chimiste trouve des doses croissantes d'aldéhyde au fur et à mesure de l'âge des alcools. Étant donnée la facilité avec laquelle les aldéhydes se combinent ou se polymérisent, nous admettons difficilement que les chiffres de M. Rocques se rapportent à des aldéhydes libres. Nous avons commencé un travail en vue d'élucider cette question.

CHAPITRE VIII

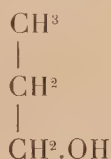
SÉRIES PROPYLIQUE ET BUTYLIQUE

Alcool propylique primaire. — Oxydation d'un alcool secondaire. — Oxydation des 4 alcools de la série butylique. — Exemple d'oxydation sur un alcool tertiaire. — Considérations diverses.

§ I. ALCOOLS PROPYLIQUES

La série propylique C^3H^8O comporte deux alcools que nous avons étudiés séparément : l'alcool propylique normal et l'alcool isopropylique :

L'alcool propylique normal :



donne par pyrogénéation de l'acide propionique $CH^3.CH^2.CO^2H$, du propylène $CH^3.CH:CH^2$ et de l'acide carbonique.

Quant à l'alcool propylique secondaire :



on sait qu'il ne peut pas fournir d'aldéhyde.

La théorie chimique permet de se rendre compte

facilement des différences qui doivent exister entre les produits d'oxydation des alcools primaires et secondaires.

L'inspection des formules des alcools primaires, et des iso-alcools ou alcools secondaires permet d'entrevoir pourquoi les isoalcools ne donnent pas d'acide et régénèrent simplement des cétones.

Dans l'alcool éthylique par exemple, il existe un groupe H^2COH qui renferme l'hydrogène typique. C'est dans ce groupe que par oxydation, deux atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, l'hydrogène typique perdant alors son caractère alcoolique et prenant le caractère acide.

Dans l'alcool isopropylique, le groupe qui renferme l'hydrogène typique situé entre deux autres groupes carbonés, ne renferme que HCOH ; l'oxygène ne peut donc pas venir s'y substituer à l'hydrogène et l'oxydation borne son action à l'élimination des deux hydrogènes, celui qui est typique et celui qui appartient au radical.

L'étude complète des produits obtenus par la décomposition des vapeurs d'alcool propylique à haute température ne semble pas avoir été faite.

D'après nos expériences, les résultats que l'on obtient en faisant passer des vapeurs d'alcool propylique dans un tube chauffé au rouge sombre et au rouge vif peuvent être considérés comme étant parallèles avec ceux que nous avons signalés pour l'alcool éthylique. Nous nous sommes borné à caractériser la présence de l'aldéhyde propylique en petite quantité, de l'acide propionique, du propylène et de l'acide carbonique. L'oxydation n'a pu être limitée à l'aldéhyde seule; celle-ci se trouve donc ainsi mélangée à un grand nombre de produits de pyrogénéation.

L'oxydation modérée de l'alcool propylique nor-

mal par les agents chimiques suit la marche générale : formation d'aldéhyde propionique si l'action est ménagée : formation d'acide propionique si cette action est plus énergique.

Si l'on oxyde par l'acide nitrique, d'après Klimenko (1) ce n'est plus de l'aldéhyde qui se forme mais de l'acétate de propyle, du gaz carbonique et de l'acide carbonique.

Alcool propylique normal $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$.

Essai. — Pour effectuer l'expérience de l'oxydation des vapeurs d'alcool propylique normal, il n'est point nécessaire de se servir de l'appareil spécial que nous

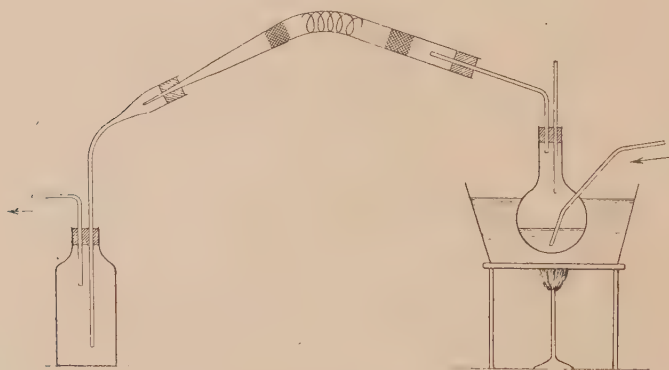


FIG. 5. — Dispositif d'un appareil pour l'oxydation des alcools facilement oxydables. (Cas de l'alcool propylique).

avons décrit. Il suffit de faire passer les vapeurs alcooliques sur un fil de platine roulé en spirale et placé dans l'intérieur d'un tube de Bohême que l'on chauffe extérieurement avec une flamme modérée. L'incan-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1876, p. 604.

descence se maintient pendant tout le cours de l'oxydation.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

100 centimètres cubes d'alcool propylique normal, bouillant à $97^{\circ},5$ et soigneusement rectifié, sont placés dans un ballon de 250 centimètres cubes de capacité, muni d'un bouchon à deux orifices dont l'un livre passage à un tube de verre plongeant jusqu'au fond du liquide et dont l'autre est en communication avec une série de flacons refroidis, destinés à arrêter les vapeurs condensées. Nous avons reconnu qu'il n'y avait aucun avantage à dessécher l'air ou à arrêter l'acide carbonique.

La spirale de platine confectionnée avec un fil d'un diamètre de $1/10$ de millimètre doit avoir été amorcée dans un tube à essais en la chauffant plusieurs fois conformément à nos observations (voir plus haut).

Cette spirale de platine est placée dans l'intérieur d'un tube de Bohême coudé et étiré à l'une de ses extrémités. Dans l'autre extrémité, s'engage un autre tube effilé en communication avec le ballon récipient. De chaque côté de la spirale, on a soin de placer un petit cylindre de toile de cuivre de manière à limiter en cas d'explosion la zone dangereuse. D'ailleurs, grâce à ce dispositif, si l'explosion venait à se produire elle n'arriverait pas à enflammer le contenu du ballon parce que la flamme ne pourrait y pénétrer par le tube effilé.

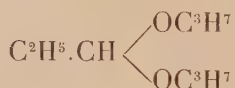
L'eau du bain-marie est portée à une température de 40° ; à ce moment on fait passer le courant d'air (environ 3 litres par minute); on chauffe alors progressivement le tube à l'endroit du coude dans lequel se trouve la spirale de platine et dès que l'incandescence du platine se manifeste on arrête le

chauffage. Si la spirale de platine a été convenablement amorcée, l'incandescence continue en l'absence de la flamme. Dans ces essais, il ne s'est jamais produit d'explosions : l'oxydation se poursuit normalement comme dans le cas des alcools méthylique ou éthylique.

Dans une expérience, il a fallu 2 heures pour entraîner 50 centimètres cubes d'alcool propylique normal. On a obtenu 35 centimètres cubes d'un liquide très faiblement acide (traces d'acides acétique et propionique).

Ce liquide a été agité avec une solution saturée de bisulfite de soude dans laquelle l'alcool propylique est très peu soluble. La solution aqueuse qui s'est emparée de l'aldéhyde a été décantée puis distillée avec du carbonate de soude et le produit a été rectifié plusieurs fois. On a obtenu 2^{gr},5 d'aldéhyde propylique caractérisée par son point d'ébullition de 48°-49°.

Formation d'un acétal. — La présence de la combinaison de l'aldéhyde propionique avec l'alcool propylique :



a pu être caractérisée de la manière suivante :

Après la rectification du liquide provenant de l'oxydation, il peut encore rester une petite quantité d'aldéhyde propylique.

° Pour éloigner l'aldéhyde, on a ajouté au liquide 20 centimètres cubes d'une solution de bisulfite de soude et on a extrait à l'éther.

La solution éthérée a été conservée et lavée à l'éther. L'addition de quelques gouttes d'eau d'ani-

line a démontré qu'il ne restait aucune trace d'aldéhyde propylique.

Le liquide résultant de l'extraction et placé dans un ballon muni d'un appareil distillatoire, a été additionné d'une solution d'acide sulfurique au 1/5 et distillé. On a recueilli un liquide fortement réducteur présentant l'odeur de l'aldéhyde propylique.

Le liquide obtenu étant en trop petite quantité pour pouvoir fournir par le point de distillation une indication utile, on l'a partagé en deux portions pour le caractériser.

(a) Une portion a été étendue d'eau distillée et additionnée de quelques centimètres cubes d'eau d'aniline. Il s'est formé un trouble blanc abondant qui s'est déposé après 24 heures.

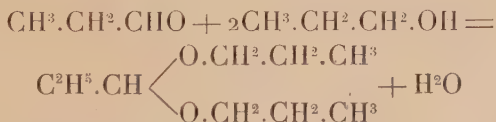
(b) Nous avons cherché en outre à caractériser le produit en combinant la deuxième portion avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence du carbonate de sodium.

On a obtenu une combinaison qui après purification bouillait à 132° et qui correspond au corps :



qui a été décrit par Petraczek (1) sous le nom de *propylaldoxime*.

Ces réactions démontrent la présence de l'aldéhyde propylique dans une partie du liquide qui ne contenait plus cette aldéhyde à l'état libre. Elle ne pouvait donc être combinée qu'avec l'excès d'alcool mis en contact avec elle, d'après la réaction :



(1) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 1882, p. 2784.

C'est cette combinaison qui a été décomposée par l'acide sulfurique, d'où régénération de l'aldéhyde propionique.

La formation de cet acétal propylénique dans les produits d'oxydation de l'alcool propylique normal par l'action de contact, est donc conforme aux résultats obtenus et fournis par l'alcool éthylique et l'alcool méthylique.

*
* *

L'alcool propylique normal a été signalé par plusieurs savants dans un certain nombre de produits de fermentation.

Chancel (1) a pu l'isoler en rectifiant des esprits de marc. D'autres auteurs ont reconnu sa présence dans les fuselöls bruts (2).

D'autre part, il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que Gückelberger (3) en distillant les matières albuminoïdes avec de l'acide sulfurique a obtenu un liquide qu'il a considéré comme étant de l'aldéhyde propionique.

Alcool isopropylique $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CH}^3$

Nous avons eu à nous occuper jusqu'à présent des alcools primaires, c'est-à-dire des alcools caractérisés par le groupe $\text{CH}^2.\text{OH}$ dont l'oxydation fournit le résidu aldéhydique COH ; l'alcool isopro-

(1) *Comptes rendus*, t. 38, p. 410.

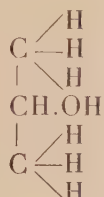
(2) KRAEMER. *Bulletin*, 3, 75.

(3) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 64, 39. Voir aussi : Fittig. *Zeitschrift*, 1868, 44. PIERRE et PUCHOT. *Comptes rendus*, t. 69, p. 27 et 509.

pylique est le premier terme des alcools secondaires, caractérisés par le groupement — CHOH, lié à deux radicaux hydrocarbonés.

La théorie et la pratique se sont accordées pour prouver que l'oxydation ne pouvait transformer le groupe CHOH en COH ou en CO²H et que par conséquent on n'en pouvait obtenir des aldéhydes proprement dites ou des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

C'est ainsi que l'alcool isopropylique dont la constitution est exprimée par le schéma :



oxydé par le bichromate de potasse, ne peut engendrer que l'acétone.

L'oxydation par contact a donné comme on va le voir des résultats tout à fait concordants avec la théorie, réalisant ainsi les prévisions théoriques relatives aux alcools secondaires.

Essai. — L'alcool isopropylique du commerce contient toujours une certaine quantité d'acétone, susceptible de dénaturer les résultats de l'opération.

Pour avoir de l'alcool isopropylique pur, nous avons dû le préparer nous-même par le procédé suivant :

Le liquide provenant de l'action de l'amalgame de sodium sur l'acétone est additionné d'iode et de phosphore : on arrête la réaction lorsque le mélange dégage d'abondantes vapeurs iodhydriques. On lave

avec de la potasse étendue puis avec une grande quantité d'eau, on distille après avoir desséché. On obtient ainsi l'iodure qui bout entre 90° - 92° . On le fait agir sur l'acétate d'argent en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable dans un appareil de reflux. On distille le liquide une fois l'action terminée; on lave avec une solution de carbonate de soude, on décante et on sèche l'acétate d'isopropyle formé. Cet acétate, saponifié par la potasse en vase clos, a fourni de l'alcool isopropylique pur. A cet état, il ne donne pas de semi-carbazone.

L'appareil et les dispositions de l'expérience sont les mêmes que dans le cas de l'alcool propylique normal.

50 grammes d'alcool isopropylique pur ont été placés dans un bain-marie chauffé à 45° .

Le passage a duré 2 heures $1/2$ au bout desquelles nous avons constaté un résidu de $12^{\text{gr}},5$ dans le ballon. Sur les $37^{\text{cc}},5$ d'alcool entraîné à l'état de vapeurs on a recueilli 25 centimètres cubes de liquide (le restant ayant été entraîné par l'aspiration).

Ce liquide ne présentait aucune acidité libre, sensible aux indicateurs.

Il a été additionné d'éther et de bisulfite de sodium; il s'est formé un précipité abondant de cristaux provenant de la combinaison de l'acétone.

Les cristaux après avoir été essorés et lavés à l'éther ont été dissous dans l'eau et décomposés par du carbonate de potasse.

Nous avons obtenu de l'acétone facile à caractériser par ses propriétés chimiques et par son point de distillation.

Le restant du liquide était de l'alcool isopropylique pur.

Le rendement en acétone a été de 16 pour 100.

L'oxydation de l'alcool isopropylique par l'action de contact à chaud se fait avec facilité; c'est un des meilleurs exemples que l'on puisse citer dans la série des alcools secondaires.

§ 2. ALCOOLS BUTYLIQUES

Les essais précédents nous ont démontré que l'oxydation par action de contact à haute température avait pu être effectuée dans la série propylique et qu'elle était conforme à la théorie, l'alcool primaire ayant donné une aldéhyde et l'alcool secondaire une cétone.

Dans la série butylique, nous nous trouvons en présence d'un alcool tertiaire, et il est important de se rendre compte si cette action est conforme aux résultats prévus.

Oxydation des alcools tertiaires.

Lorsqu'on oxyde ces alcools, le radical hydrocarboné le plus simple reste généralement uni au groupe C.OH pour former un acide et les autres s'oxydent de leur côté. C'est ainsi que le diméthyléthylcarbinol :



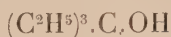
fournit de l'acide acétique et de l'acide carbonique; le méthyl-diéthylcarbinol :



ne donne que de l'acide acétique, le diméthylpropylcarbinol :



donne des acides propionique, acétique, formique et carbonique et le triéthylcarbinol :



des acides acétique et propionique.

Et cependant cette règle ne semble pas générale car Boutlerow a trouvé que le triméthylcarbinol et le diméthylisopropylcarbinol :



fournissaient, le premier un mélange d'acétone, d'acide acétique et d'acide isobutyrique ; le second, seulement de l'acétone.

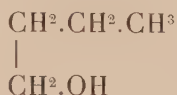
Il est fort probable qu'en variant les conditions dans lesquelles se font les oxydations et en particulier les conditions de température, on arriverait à trouver d'autres exceptions.

Il semble donc que l'interprétation à donner aux résultats obtenus par les savants qui ont signalé leurs observations sur ce sujet, doit être limitée à des expériences faites dans des conditions données.

*
* *

La série butylique est la première qui renferme à la fois des alcools primaires, secondaire et tertiaire, savoir :

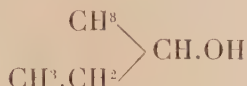
1° Un alcool primaire, l'alcool butylique normal (propylcarbinol) :



2° Un deuxième alcool primaire, l'alcool isobutylique (isopropylcarbinol) :



3° Un alcool secondaire, l'hydrate de butylène (méthyléthylcarbinol) :



4° Enfin un alcool tertiaire, le triméthylcarbinol :



Nous nous sommes procuré à l'état pur ces quatre alcools, en sorte que nous avons pu opérer sur tous les alcools d'une même classe.

Alcool butylique normal $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$

Le Bel et Green (1) ont fait des essais d'oxydation sur l'alcool butylique normal; ils ont obtenu l'acide butyrique normal :



Ces auteurs n'ont pas signalé la formation de l'aldéhyde correspondante.

Essai. — 25 centimètres cubes d'alcool butylique normal d'un point de distillation de 116° (Kahlbaum) et ne fournissant aucune trace de réduction avec le nitrate d'argent ammoniacal ni de trouble avec l'eau d'aniline, ont été mélangés avec 50 centimètres cubes d'eau et placés dans le récipient d'entraînement. La

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2, t. 135, p. 438.

température du bain-marie étant de 80° on a fait passer un courant d'air pendant 1 heure; au bout de ce temps, l'alcool avait été entièrement entraîné.

On a reçu dans les ballons condenseurs un mélange liquide d'environ 40 centimètres cubes.

L'acidité de l'ensemble des liquides de tous les flacons provenant de la formation de l'acide butyrique normal, était seulement de 0,470 pour 100 dupoids de l'alcool entraîné.

On a fait une extraction à l'éther et le résidu de l'évaporation a été rectifié après dessiccation. On a obtenu 8 grammes de produit distillant avant 116°.

Une nouvelle rectification a donné 2^{gr},76 d'un liquide passant de 70 à 80°.

Ce liquide réduisait fortement la liqueur ammoniacale d'argent et donnait un précipité abondant avec l'eau d'aniline.

Traité par le bisulfite de sodium il a fourni des cristaux rayonnés, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, qui ne sont autres que la combinaison bisulfitique déjà connue (1).



Ce produit, traité par le carbonate de soude et chauffé doucement, a fourni à la distillation un liquide qui a passé à la température de 72°-75° et répondait assez bien aux indications de Brühl (2).

Pour l'identifier avec l'aldéhyde butyrique normale nous avons fait le dérivé ammoniacal en suivant les indications de Lipp (3), c'est-à-dire en mélangeant

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 45, p. 448.

(2) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 203, 18.

(3) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 211, 354-355.

notre liquide avec une solution aqueuse d'ammoniaque à 0°.

Il s'est formé des cristaux à facettes brillantes, solubles dans l'eau et dans l'éther, fondant à 31° (point de fusion d'après Lipp, 30-31°).

En résumé, notre procédé nous a fourni, à côté de l'alcool butylique normal non transformé, des quantités appréciables d'aldéhyde butylique normale.

C'est un exemple de plus de l'utilisation possible de l'action chimique de la spirale de platine dans les laboratoires en vue de la préparation de certaines aldéhydes.

Alcool isobutylique $(\text{CH}^3)_2\text{CH}.\text{CH}^2.\text{OH}$

L'oxydation de l'alcool isobutylique par les agents chimiques a donné des résultats différents selon les expérimentateurs.

Pierre et Puchot (1) avaient annoncé que l'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique fournissait de l'aldéhyde butyrique, du butyrate de butyle et de l'acide butyrique.

Erlenmeyer (2) a rectifié cette conclusion et a caractérisé l'acide obtenu comme isomère de l'acide butyrique normal obtenu par la fermentation butyrique du glucose; il a signalé comme produit d'oxydation plus avancé l'acide acétique mais non l'acide propionique.

Barbaglia (3) a signalé parmi ces produits d'oxydation l'acétone qu'il attribue à la présence d'alcool isopropylique.

(1) *Comptes rendus*, t. 69, p. 266; *Bulletin de la Société chimique*, t. 13, p. 150.

(2) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1870, p. 897.

(3) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1873, p. 910.

Kraemer (1) a montré que cette acétone s'obtient avec l'alcool parfaitement pur; elle est du reste un produit d'oxydation de l'acide isobutyrique; l'aldéhyde isobutyrique fournit de même par l'action du chlore de l'acétone trichlorée.

Essai. — 60 grammes d'alcool isobutylique bouillant à 108-109° ont été mélangés avec 50 centimètres cubes d'eau et placés dans le ballon récepteur de l'appareil. La température du bain-marie dans lequel il plongeait était de 40°, la température du récipient, 60°. Durée du passage de l'air, 3 heures; intensité du courant, 2 ampères 1/2.

L'incandescence une fois provoquée s'est maintenue pendant une partie de l'opération sans courant électrique.

Dès le début de l'opération, on peut constater que les eaux des flacons laveurs renferment un produit fortement réducteur.

L'eau d'aniline produit un trouble blanchâtre. On obtient dans le premier ballon un mélange émulsionné d'eau, d'alcool et d'aldéhyde; toutefois la plus grande partie semble entraînée par l'aspiration et disparaîtrait complètement si l'on n'avait soin de refroidir. On sépare par décantation la couche huileuse; les portions aqueuses sont réunies et distillées directement jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide réducteur; on obtient ainsi un mélange d'eau, d'aldéhyde et d'alcool isobutylique. On sature par le sulfate d'ammoniaque et on épuise à l'éther qui enlève l'alcool isobutylique et l'aldéhyde.

La solution éthérée est réunie à la couche huileuse séparée précédemment et le tout est agité avec quel-

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. 12, p. 189; *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1874, p. 252.

ques centimètres cubes de bisulfite saturé à froid. L'aldéhyde se dissout sans former de combinaison cristallisée; on décante et on épuise une seconde fois la solution éthérée par le bisulfite. La solution bisulfitique est additionnée d'eau saturée de carbonate de soude et distillée très doucement; il a passé 8 grammes d'un liquide fortement réducteur qui a été identifié avec l'aldéhyde isobutyrique par son point de distillation, 61°.

Nous avons porté ensuite notre attention sur la recherche des produits qui avaient été signalés dans l'oxydation de l'alcool isobutylique; nous n'avons pu caractériser ni la présence de l'acétone, ni celle des acides butyrique et acétique.

La quantité d'aldéhyde isobutyrique obtenue peut être évaluée à 5 pour 100, la partie non transformée a fourni à la distillation de l'alcool isobutylique à peu près pur.

Alcool butylique secondaire $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$

L'alcool butylique secondaire d'après Bougaïeff et Wolkof (1), ne subit pas de décomposition lorsqu'on le chauffe pendant plusieurs heures à 240-250°; la présence d'une trace d'hydracide, tel que l'acide iodhydrique par exemple, provoque son dédoublement en donnant du diméthyléthylène symétrique et de l'eau (2).

L'alcool butylique secondaire donne par oxyda-

(1) *Bulletin Soc. chim.*, 2, 45, 249.

(2) Cet exemple est à rapprocher de ceux que nous avons cités M. Gambier et moi au sujet de la préparation des acétals méthyléniques en présence d'une trace de perchlorure de fer. *Comptes rendus*, 1894, p. 1277.

tion, au moyen du bichromate de potasse, de l'acide acétique et une cétone (1).



Essai. — L'alcool butylique secondaire (hydrate de butylène) que nous avons employé (marque Kahlbaum) a été rectifié plusieurs fois. Nous avons utilisé la portion qui a passé à 98°. Soumise aux réactifs, celle-ci ne donnait aucune trace de réduction.

Nous avons opéré comme cela a été décrit dans le cas de l'alcool butylique normal, en prenant 25 centimètres cubes de ce liquide.

Les produits liquides condensés par une réfrigération énergique ont été réunis et distillés une première fois. On a recueilli les portions qui ont passé avant 100° (Température d'ébullition de l'alcool butylique secondaire, 97°-100°).

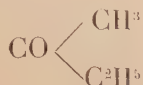
Le liquide a été ensuite rectifié une deuxième fois; la partie distillée a été additionnée d'éther et d'une solution concentrée de bisulfite de soude. Après avoir fortement agité, on a décanté; la combinaison bisulfitique, à l'état non cristallisé, a été chauffée au bain-marie et décomposée par du carbonate de soude.

Par distillation on a eu 2^{gr},5 d'un produit liquide présentant bien les propriétés chimiques d'une cétone et dont le point d'ébullition n'a pu être fixé qu'entre les limites de 70° à 80° par suite de la petite quantité de produit obtenu. L'oxydation par le bichromate de potasse a fourni de l'acide acétique, ce qui peut être expliqué par l'existence d'un groupement CH^3-CO .

(1) LIEBEN. *Annalen der Chem. und Pharm.*, 150, 114.

KANOÏNIKOW. *Annalen der Chem. und Pharm.*, 175, 377.

Nous pensons donc avoir obtenu la méthyléthylcétone :



conformément aux prévisions théoriques.

Alcool butylique tertiaire $(\text{CH}^3)_3.\text{C}.\text{OH}$

Lorsqu'on fait agir l'acide chromique sur de l'alcool butylique tertiaire, on obtient de l'acétone, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et une très petite quantité d'acide isobutyrique (1).

Dans la plupart des oxydations des vapeurs d'alcool par la spirale de platine, l'incandescence de celle-ci est, sinon maintenue, du moins toujours favorisée par la réaction chimique. Dans le cas qui va nous occuper, la molécule de l'alcool doit être théoriquement désagrégée : nous nous trouvons donc dans des conditions nouvelles d'expérience et les résultats sont de nature à nous renseigner sur le fonctionnement de la méthode dans des cas où l'oxygène de l'air ne peut intervenir de la même façon.

Essai. — L'essai a été effectué avec de l'alcool butylique tertiaire qui a été plusieurs fois purifié par cristallisations successives et dont le point de distillation était de 83°.

25 centimètres cubes ont été entraînés en 1 heure 3/4.

Les produits liquides ont été soumis à une analyse qualitative qui a eu pour but de rechercher : 1° les

(1) BOUTLEROW. *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 1871, 485.

produits aldéhydiques; 2° les dérivés cétoniques; 3° les acides acétique, carbonique et butyrique.

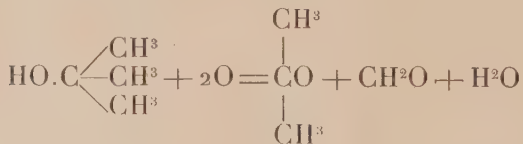
Les réactions analytiques nous ont démontré la formation de dérivés aldéhydiques en quantité notable. Nous avons pu caractériser aussi la présence de l'acétone.

Mais comment expliquer la formation d'une aldéhyde?

Nous avons en effet exposé au commencement de ce chapitre que la théorie ne permettait pas de la prévoir. Une recherche qualitative sur la nature de l'aldéhyde a été faite. En combinant celle-ci avec la diméthylaniline selon les procédés de dosage expliqués dans le chapitre vi, nous avons reconnu qu'elle était uniquement constituée par de l'aldéhyde formique à l'exclusion de toute aldéhyde de la série butylique.

Nous nous sommes demandé si l'aldéhyde ne provenait pas de l'oxydation de l'acétone (Voyez plus loin). Pour nous en rendre compte; nous avons tenté dans un essai à part de soumettre ce produit à l'action de contact selon la méthode habituelle et nous avons constaté qu'il était décomposé avec production de formaldéhyde.

La décomposition de l'alcool amylique et la présence simultanée de l'acétone et de la formaldéhyde peut être, en outre, expliquée par l'équation :



* * *

De même que pour les alcools méthylique et éthyl-

que, des considérations nombreuses pourraient être faites sur les actions chimiques de contact qui dans la nature sont capables de faire subir des transformations à l'alcool butylique.

Le processus d'oxydation doit être semblable et une étude plus approfondie nous eût probablement montré des combinaisons intermédiaires analogues à celles données par les autres alcools et se formant dans les mêmes conditions d'expérience.

La série butylique est en effet une de celles dont les termes ont été le plus souvent signalés dans les végétaux et aussi comme accompagnant certains phénomènes d'ordre biologique.

Nous savons d'après Fitz, que dans la glycérine additionnée de divers éléments minéraux peut se développer le bacille butylique : nous pouvons donc y prévoir la présence de l'alcool butylique. Pasteur avait déjà signalé dans certaines fermentations la production d'une petite quantité d'un alcool butylique qui devait correspondre à l'alcool normal.

On a en effet reconnu depuis que l'acide butyrique de fermentation était bien l'acide normal : c'est même avec cet acide que l'on a pu préparer pour la première fois l'alcool butylique normal (1).

Rabuteau (2) a signalé aussi la présence de l'alcool butylique dans les huiles de pomme de terre. Ordonneau (3) a trouvé que l'eau-de-vie de cognac renfermait de l'alcool butylique normal comme produit principal contenu dans son huile essentielle.

Il en est de même pour l'alcool isobutylique et l'alcool tertiaire.

(1) *Comptes rendus*, t. 27, p. 1222.

(2) *Bulletin de la Soc. chim.*, 2, 33, 178.

(3) *Bulletin de la Soc. chim.*, 2, 45, 332.

Le premier¹ est abondamment contenu dans les huiles de pomme de terre et dans les alcools provenant de la distillation des mélasses d'où on peut l'extraire par simple rectification.

¹ Köbig (1) a signalé son existence dans la camomille romaine où il est combiné à l'acide angélique.

Tous ces alcools, sous l'influence multiple du contact, doivent subir des transformations parallèles à celles que nous avons signalées plus haut. Ainsi peut s'expliquer la formation des éthers butyriques dans un grand nombre de cas.

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. 195, 96.

CHAPITRE IX

ESSAIS SUR LES ALCOOLS SUPÉRIEURS

Séries amylique, heptylique et octylique. — Considérations et analogies diverses.

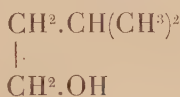
§ I. ALCOOLS AMYLIQUES $C^5H^{12}O$

D'après la théorie, la série amylique comprend 8 isomères : 4 alcools primaires, 3 secondaires et 1 tertiaire.

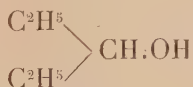
Après l'exemple que nous avons donné précédemment d'une série comprenant tous les termes isomériques d'un alcool, il serait fastidieux de passer en revue tous les isomères de l'alcool amylique d'autant plus que certains d'entre eux sont d'une obtention difficile.

Nous avons arrêté notre choix aux suivants :

1° Un alcool primaire, l'alcool iso-amylique (1) :



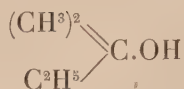
2° Un alcool secondaire, le diéthylcarbinol :



3° Enfin comme alcool amylique tertiaire, le dimé-

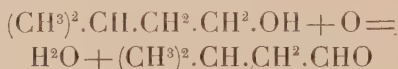
(1) L'alcool dont on s'est servi renfermait naturellement une petite quantité d'alcool actif lequel doit fournir aussi une aldéhyde par oxydation.

thyléthylcarbinol, l'hydrate d'amylène ou alcool pseudo amylique :



Alcool isoamylique $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$

Théoriquement on doit obtenir par oxydation, c'est-à-dire par élimination de l'hydrogène dans la molécule d'alcool isoamylique, l'aldéhyde correspondante qui est l'aldéhyde isovalérique et cela d'après l'équation suivante :



Lorsqu'on dirige des vapeurs d'alcool amylique dans un tube incandescent, il ne se forme pas d'aldéhyde mais par contre du propylène, de l'amylène, du butylène, du gaz des marais et d'autres hydrocarbures (1). Gilm a obtenu des résultats analogues (2).

Les oxydants énergiques tels que le bichromate de potasse et le bioxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique fournissent au contraire de l'aldéhyde isovalérique, en même temps que de l'acide isovalérique et de l'isovalérate d'amyle.

Exposé à l'air, l'alcool amylique s'acidifie lentement, mais en présence de la mousse de platine, l'oxydation est très rapide; dans les deux cas, il y a formation d'acide isovalérique :



Essai. — L'alcool isoamylique qui a servi aux essais,

(1) REYNOLDS, *Dict. Würtz*, I, p. 240.

(2) *Jahresberichte*, 1858, 402.

contenait une petite quantité d'alcool actif et avait un point d'ébullition de $131^{\circ},2$ à la pression normale. Il ne donnait aucune réduction avec le nitrate d'argent ammoniacal ni de précipité avec l'eau d'aniline : 50 centimètres cubes de cet alcool ont été placés dans le ballon d'entraînement et chauffés directement à la flamme, tandis que le liquide était traversé par un violent courant d'air. La température de l'eau du réfrigérant était de 80° ; l'incandescence de la spirale de platine ne se maintenait d'elle-même que très irrégulièrement et nécessitait le passage d'un courant électrique d'une intensité de 2° à l'ampèremètre.

L'opération a duré 2 heures; les liquides condensés ont été saturés de sulfate d'ammoniaque et épuisés à l'éther, puis on a fait le dérivé bisulfite qui a bien cristallisé.

Ce dérivé bisulfite a été décomposé par le carbonate de potasse à douce température. On a obtenu par distillation un liquide qui à la rectification a passé exactement à la température de $92^{\circ},5$ qui est le point d'ébullition de l'aldéhyde isovalérique :



correspondant à l'alcool isoamylique.

La portion liquide qui n'a pas fourni de combinaison avec le bisulfite de sodium a été distillée; il a passé au-dessus de 131° un produit liquide, qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, a donné de l'alcool amylique et un produit réducteur. De plus la potasse le saponifiait partiellement en donnant de l'alcool amylique. On peut en conclure que ce résidu était formé d'un mélange de valérate d'amyte et de l'amyral :



La quantité d'aldéhyde isovalérique obtenue a été de 4^{gr},5 soit un rendement de 9 pour 100 du poids de l'alcool employé, déduction faite de l'alcool régénéré à l'état de pureté.

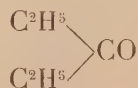
Dans cette expérience, il s'est formé 5^{gr},6 d'eau. Si l'on calcule la quantité d'aldéhyde formée, on voit que ce poids d'eau est bien supérieur à celui qui est exigé par la théorie pour la production des 4^{gr},5 d'aldéhyde.

Comme d'autre part nous avons constaté la production de l'acide carbonique dans les essais, on peut admettre que l'excès d'eau est fourni en partie par la formation d'hydrocarbures semblables à ceux qui ont été obtenus dans la pyrogénéation de l'alcool amylique.

Alcool secondaire (diéthylcarbinol) $(C^2H^5)_2.CH.OH$

Cet alcool ne peut pas donner théoriquement une aldéhyde correspondante mais une cétone.

L'oxydation du diéthylcarbinol par les agents chimiques donne bien en effet la diéthylcétone :



Essai. — L'alcool qui a servi à nos essais a été préparé au laboratoire en faisant agir un mélange de formiate et d'iodure d'éthyle sur du zinc granulé et du sodium. Le produit de la réaction a été dissous dans l'acide chlorhydrique puis l'alcool transformé en iodure d'où on l'a régénéré par un traitement à l'acétate d'argent. L'alcool obtenu avait un point de distillation de 117°.

Pour la conduite de l'opération, on a suivi la même marche que pour l'alcool isoamylique avec cette

différence que l'on n'a opéré que sur 20 centimètres cubes de produit et que l'entraînement du liquide au lieu d'être fait à la température d'ébullition, a eu lieu à 70°.

L'acidité fixe du liquide condensé et réparti dans les divers flacons récepteurs a été négligeable ; nous avons directement recherché la cétone. A cet effet, le contenu des flacons a été réuni et traité par le bisulfite de sodium ; (1) il ne s'est point formé de cristallisation. On a décanté les 2 couches liquides et la partie bisulfitique a été plusieurs fois lavée à l'éther pour enlever tout l'excès d'alcool retenu.

Le liquide a été additionné d'acide sulfurique étendu et distillé. Le liquide obtenu a distillé de 98° à 105° ; il a présenté les propriétés caractéristiques d'une cétone et non celles d'une aldéhyde. Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il a donné de l'acide acétique et de l'acide propionique.

La petite quantité de matière première sur laquelle on a expérimenté n'a pas permis de faire une identification plus complète ; nous pensons cependant que les caractères que nous avons signalés, notamment le point de distillation du produit, suffisent pour le distinguer de la cétone diméthylique $(\text{CH}^3)_2\text{CO}$ et le faire considérer comme étant de la diéthylcétone.

Alcool amylique tertiaire $(\text{CH}^3)_2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C.OH}$

Avec l'alcool amylique tertiaire, nous retombons dans le cas que nous avons envisagé déjà dans la

(1) Contrairement à ce qu'on trouve dans les ouvrages classiques la diéthylcétone (comme la butyrone etc.) donne une combinaison bisulfitique, bien que ne soit plus une méthylcétone.

série butylique : celui d'un alcool qui par oxydation ne peut pas donner l'aldéhyde correspondante.

Il y avait lieu de voir si les résultats qui ont été fournis donnés par l'alcool butylique tertiaire pouvaient être vérifiés dans ce cas, et si, en nous plaçant au point de vue de l'observation expérimentale, la chaleur dégagée par l'ensemble des réactions était susceptible de maintenir la spirale de platine à l'état incandescent.

Lorsqu'on oxyde l'alcool amylique tertiaire par le bichromate de potasse et l'alcool sulfurique, il se forme de l'acide carbonique, des acides volatils, principalement de l'acide acétique et un mélange d'acétones. D'après Würtz, le permanganate de potasse donnerait les mêmes produits que ceux provenant de l'oxydation de l'amylène.

Cependant, comme cet alcool tertiaire provenait de l'iodure préparé avec l'amylène commercial susceptible de donner de petites quantités d'un alcool secondaire, Le Bel a exprimé des doutes au sujet de la formation de l'acétone par oxydation de l'alcool tertiaire chimiquement pur.

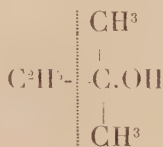
L'étude de l'oxydation de cet alcool par l'action de contact était donc susceptible d'apporter un éclaircissement à cette question.

Essai. — 25 centimètres cubes d'alcool amylique tertiaire chimiquement pur ont été placés dans le ballon d'entraînement; même mode opératoire que précédemment en ce qui concerne les détails d'expérience.

Le courant électrique était de 2 ampères; après quelques minutes de passage de vapeur d'alcool, l'incandescence se maintient d'elle-même sans courant électrique. Ce phénomène est tout à fait analogue à celui qui s'est produit pour le cas de l'alcool butylique tertiaire.

L'analyse des produits de condensation a révélé la présence d'une petite quantité d'acides acétique et carbonique. Par contre, il s'est formé une proportion notable d'acétone et nous avons pu déceler la présence de l'aldéhyde formique dans une proportion d'environ à 3,6 pour 100.

Comme dans le cas de l'alcool butylique tertiaire, il y a donc rupture de la molécule :



Nous pouvons expliquer la formation de l'aldéhyde formique, comme dans le cas précédent, par celle de l'acétone qui à son tour est capable de fournir l'aldéhyde sous l'influence de l'action de contact.

Conclusion. — La formation de l'aldéhyde formique (1) dans l'oxydation par l'action de contact sur les deux premiers alcools tertiaires de la série grasse (alcools butylique et amylique) semble être un phénomène constant pour les alcools tertiaires. Nos expériences démontrent que cette aldéhyde peut provenir de l'acétone qui s'est formée pendant la réaction. En outre, la chaleur dégagée par la dissociation des alcools tertiaires est capable de maintenir l'incandescence de la spirale de platine.

(1) Ce résultat est à comparer avec celui qui vient d'être récemment publié par Brown et French (Am. Journ. t. 25, p. 111). Ces auteurs ont pu caractériser l'aldéhyde formique dans les produits d'oxydation des vapeurs d'alcool amylique en passant sur un cylindre de toile de cuivre chauffé au rouge.

*
* *

L'alcool amylique se rencontre souvent dans les produits d'origine végétale, et dans le processus de l'oxydation naturelle des analogies intéressantes peuvent être établies avec les résultats de nos expériences.

L'alcool amylique accompagne l'alcool ordinaire dans la plupart des fermentations où celui-ci prend naissance. C'est ainsi qu'on a signalé sa présence dans les eaux-de-vie de pommes de terre, de marc, d'orge, de seigle, de betteraves, etc., dont il constitue la portion bouillant vers 130°. D'après Schwartz, ce serait particulièrement dans les fermentations tumultueuses qu'il se produirait (1). Comme on le sait, l'alcool amylique brut n'est pas constitué uniquement par un alcool : c'est un mélange d'alcool isopropyléthylique (alcool inactif) et d'alcool méthyléthyléthylique.

L'alcool amylique primaire normal existe vraisemblablement dans l'alcool amylique de fermentation. Morin (2) a démontré que la glycérine fermente sous l'influence du *bacillus butyricus* et que les produits de la fermentation pouvaient contenir une certaine quantité d'alcool amylique normal.

Le radical amyle, susceptible de fournir des transformations sous diverses influences a été signalé en outre dans d'autres circonstances. Le gluten végétal traité par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, donne de l'aldéhyde valérique, d'après Keller (3).

(1) Dingl. pol. Journal, 169, 377.

(2) Bulletin Soc. chim. (2), 48, p. 802.

(3) Ann. Chem. und Pharm., t. 23, p. 31.

Il en est de même de l'huile de ricin (1) et de la leucine (2).

On sait que l'alcool amylique s'oxyde sous l'influence de la mousse de platine en acide iso-valérique. Il est à supposer que, de même que pour l'alcool éthylique, un grand nombre de substances sont susceptibles de provoquer cette transformation.

On trouve rarement l'aldéhyde iso-valérique à l'état de liberté dans les végétaux. De même que les aldéhydes formique et éthylique, elle est extrêmement oxydable et susceptible de se polymériser sous l'influence des sels minéraux et des corps divisés. Elle doit cependant vraisemblablement exister à l'état de traces dans les alcools amyliques bruts (comme l'aldéhyde éthylique dans l'alcool brut): la réduction que ces alcools donnent selon leur provenance peut partiellement provenir de la présence de l'aldéhyde valérique.

Par contre, à un état d'oxydation plus avancé, le radical amyle se rencontre souvent dans le règne animal et végétal soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison. L'acide valérianique normal $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ a été signalé comme accompagnant l'acide pyroligneux (3). L'acide isovalérianique, d'après Chevreul (4) se trouve dans l'huile de marsouin.

La valériane officinale en contient des quantités notables (5) ainsi que d'autres plantes, telles que

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. 73, p. 202.

(2) *Ann. der Chemie und Pharm.*, 102, p. 226.

(3) KRAEMER. *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 11, p. 1358.

(4) *Recherches des corps gras*, 1823, 99.

(5) GROK. *Jahresber.*, 11, 225.

l'*Angelica archangelica* (1). Les racines et les graines du *Viburnum populus* (2) en contiennent également.

Quand on distille les résines de pin on obtient un mélange d'acides butyrique et valérianique en même temps que de l'acide carbonique (3). Remarquons que cette formation simultanée d'un acide gras et de l'acide carbonique a lieu aussi dans nos essais d'oxydation par l'action de contact. Ajoutons encore que dans la saponification des corps gras, les vapeurs surchauffées entraînent de l'acide valérique normal.

Beaucoup de matières azotées fournissent de l'acide valérianique par putréfaction ; on peut l'extraire de fromages pourris ou de blés avariés. Il s'en forme aussi dans la fermentation du lactate de calcium sous l'influence de certains schizomycètes (4) d'après Fitz.

Des recherches plus complètes dans la littérature chimique montreraient aussi que l'alcool amylique se retrouve souvent à l'état d'éther, comme c'est le cas dans l'*angelica archangelica*, où à l'état de combinaison ammoniacale comme l'amylamine, dans les produits de putréfaction de la farine et de la levure.

On pourrait ainsi multiplier les exemples ; ceux que nous venons d'énumérer et l'analogie avec nos essais précédents suffisent à démontrer que le radical amylique est abondamment répandu dans la nature et que le rôle de l'influence des substances de contact peut servir à expliquer l'acheminement alcool-aldéhyde-acide-éther qu'on peut observer.

(1) MEYER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 55, 328.

(2) CHEVREUL, *Loc. cit.*

(3) CAHOURS, *Comptes rendus*, 11 août 1879.

(4) FITZ, *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 1880, p. 1309 et 2196.

§ 2. ALCOOLS HEPTYLIQUES $C^7H^{16}O$ (1)

Un des alcools les plus faciles à obtenir dans la série heptylique est l'alcool heptylique normal :



qui se forme dans l'hydrogénation de l'aldéhyde œnanthylique par le zinc et l'acide acétique.

Schorlemmer (2) a oxydé l'alcool heptylique par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, et il a obtenu l'acide correspondant, c'est-à-dire l'acide œnanthylique. Aussi, lorsqu'on veut obtenir cette aldéhyde, n'a-t-on point recours à l'oxydation de l'alcool heptylique par les agents chimiques; on décompose par la distillation sèche l'huile de ricin.

Essai. — L'œnanthol lui-même s'oxyde rapidement à l'air pour donner l'acide correspondant. Pour le prouver, nous avons mis en contact quelques grammes d'aldéhyde œnanthylique dans l'appareil à noir de platine; au bout de quelques heures de passage d'air nous avons pu constater une acidification notable.

L'alcool heptylique placé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en présence d'un excès d'air, a donné directement des traces d'acide œnanthylique. Ces observations indiquent donc pourquoi, malgré les précautions prises pour atténuer la réaction, l'oxydation de l'alcool heptylique par le mélange chromique ne donne pas l'aldéhyde correspondante.

Par l'action de contact, nous avons pu limiter l'oxydation de l'alcool heptylique à l'aldéhyde sans qu'il

(1) Un accident arrivé au cours du traitement de l'alcool hexylique $C^6H^{14}O$ ne nous a pas permis de caractériser l'aldéhyde. On a pu cependant constater la formation d'un produit réducteur.

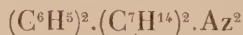
(2) *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 1872, p. 298.

y ait eu formation d'acide œnanthylique en quantités appréciables.

25 grammes d'alcool œnanthylique d'un point de distillation de 171°-172°, soumis à plusieurs lavages au bisulfite de sodium et à l'eau, ont été placés dans le ballon d'entraînement avec 100 centimètres cubes d'eau. L'eau du bain-marie et celle du réfrigérant étant respectivement à 70° et à 85°, on a fait passer l'air dans l'appareil (3 litres par minute). La température du fil de platine diamètre (3/10 millimètre) était maintenue au rouge sombre par le courant électrique (1° 1/2 ampères).

Après 40 minutes, la majeure partie de l'alcool était entraînée et les flacons laissaient dégager une forte odeur d'œnanthol.

Les couches huileuses ont fourni un dérivé bisulfitique cristallisé. Nous avons chauffé ce dernier en présence de carbonate de soude et nous avons obtenu un liquide (3^{gr},8) passant à 150°, réduisant à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Traité par l'eau d'aniline, ce liquide a donné au bout de quelques minutes un précipité huileux, constituant la diœnanthylidène-diphénylamine de Schiff (1).



L'alcool hexylique s'est oxydé de la même façon.

*
* *

Dans le règne végétal on rencontre l'alcool œnanthylique dans les huiles du marc de raisin, l'aldéhyde œnanthylique dans l'huile de ricin, l'acide œnanthylique dans l'alcool de riz et de maïs.

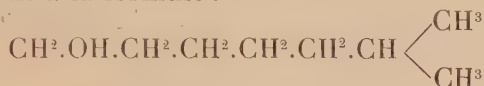
(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1865, p. 439.

La facilité avec laquelle doivent s'oxyder cet alcool et son aldéhyde, indique suffisamment pourquoi on rencontre si souvent l'acide œnanthylique par rapport à l'aldéhyde.

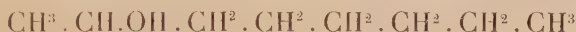
De là l'origine des éthers œnanthyliques dans divers produits d'origine végétale.

§ 3. ALCOOLS OCTYLIQUES $C^8H^{18}O$

Parmi les alcools octyliques, nous avons fait porter nos essais sur l'alcool primaire désigné sous le nom d'alcool octylique primaire de l'*Heracleum* (1) et répondant à la formule :



et sur l'alcool secondaire, le méthylhexylcarbinol (2) :



plus connu sous le nom d'alcool caprylique.

D'après la théorie, le premier doit donner une aldéhyde par oxydation, tandis que le second doit fournir une cétone.

Alcool primaire.

Les divers auteurs qui se sont occupés de l'alcool octylique primaire n'ont pas signalé la production de l'aldéhyde correspondante sous l'influence des agents chimiques.

(1) ZINCKE. *Zeitschrift für Chem.*, t. 1, p. 55; *Bulletin de la Société chimique*, 1869, t. 12, p. 144.

(2) BONIS. *Comptes rendus*, 1851, t. 33, p. 141; *id.*, 1854, t. 36, p. 935.
id. *Annales de physique et de chimie* (3), 1855, t. 44, p. 77.

CAHOURS. *Comptes rendus*, 1854, t. 39, p. 254.

En effet, lorsqu'on oxyde cet alcool par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il se forme directement un acide et l'éther de cet acide.

Essai. — 25 grammes d'alcool primaire (Kahlbaum) d'un point de distillation de 191°-195° ne donnant pas de réduction avec le nitrate d'argent ammoniacal ni de précipité avec l'eau d'aniline et la phénylhydrazine, ont été placés dans le récipient dont l'eau a été portée à la température d'ébullition.

Au bout de 3 heures de passage du courant d'air, il ne restait plus d'alcool dans le premier récipient.

Aucune acidité ne s'est manifestée dans les produits d'oxydation arrêtés par les flacons laveurs. Mais les liquides réduisaient fortement la solution ammoniacale de nitrate d'argent et donnaient de suite une émulsion blanche avec l'eau d'aniline.

Les couches surnageantes ont été réunies, dissoutes dans l'éther et traitées au bisulfite de soude. La solution bisulfitique doucement chauffée avec du carbonate de potasse a fourni à la distillation un liquide fortement réducteur. L'aldéhyde n'ayant pas été encore signalée, nous nous sommes borné à constater, en attendant d'en faire une étude, que le produit réducteur formait une combinaison bisulfitique cristallisée soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

La formation d'une aldéhyde dans la réaction de contact à haute température vient donc confirmer les hypothèses de Zincke et celles de Schorlemmer (1).

Alcool secondaire.

Lorsqu'on oxyde l'alcool caprylique (méthylhexylcarbinol) au moyen de l'acide sulfurique et du bi-

(1) *Bulletin de la Société chimique* (2), 1870, t. 14, p. 251.

chromate de potasse, on obtient la méthylhexylcétone :



Chauffé avec le mélange oxydant, il donne comme termes d'oxydation plus avancée des acides caproïque et acétique (1).

Cette observation a permis de caractériser cet alcool comme étant secondaire.

Essai. — L'alcool caprylique qui a servi aux essais avait un point d'ébullition de 180°. Après avoir été lavé à plusieurs reprises, le produit a été soumis à l'oxydation de la spirale de platine incandescente dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être décrites à propos de l'alcool primaire, c'est-à-dire en ayant soin de chauffer l'eau du récipient à la température d'ébullition.

Les couches huileuses ont été réunies et agitées avec une solution de bisulfite concentrée : il s'est formé un précipité gélatineux soluble dans l'eau. La solution bisulfitique décomposée par le carbonate de soude a donné un produit huileux d'une odeur aromatique, d'un point de distillation de 161°-172°, ne réduisant pas la solution d'argent ammoniacale. Rendement 8,5 pour 100 du poids de l'alcool employé.

Ce produit correspond par ses constantes et ses propriétés à la méthylhexylcétone : $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^{13}$.

Traité par l'hydroxylamine, il a donné une oxime bouillant vers 221°.

La fonction cétonique du dérivé d'oxydation de cet alcool est donc démontrée une fois de plus.

(1) BÉHAL. *Bulletin de la Société chimique* (2), t. 47, p. 37.

Nous n'avons constaté la présence d'aucun acétal, ce qui est parfaitement normal, puisque l'existence des acétals des cétones n'est pas possible.

* * *

L'alcool octylique primaire existe à l'état d'essence dans les fruits de l'*Heracleum spondylium* : il est combiné aux acides acétique, caproïque, caprique, etc.

On a observé que la formation de ces éthers est d'autant plus considérable que les fruits sont plus mûrs ou qu'on les conserve plus longtemps avant de les distiller. Il y a donc là une confirmation de la règle générale (1).

L'alcool caprylique se trouve également à l'état de combinaison dans l'huile de ricin. Quant à l'acide caprylique, il est contenu à l'état de glycéride dans le beurre de vache ou de chèvre, dans l'huile de coco ainsi que dans certaines matières grasses odorantes (2).

Comme les alcools précédents, les alcools octyliques que nous avons étudiés sont facilement oxydables sous l'influence de la spirale de platine, les observations que nous avons faites au sujet des premiers peuvent s'appliquer aussi dans ce cas.

La facilité avec laquelle les aldéhydes qui en résultent sont transformées en acides sous diverses influences sont des indications susceptibles de nous expliquer la formation de leurs éthers et dérivés dans les produits d'origine végétale et animale.

(1) M. Charabat dans son étude sur l'évolution des composés serpéniques dans le géranium a également conclu qu'à mesure que la plante mûrit celle des éthers augmente. *Bulletin de la Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, 24, p. 928.

(2) LERCH, 1844. *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. 49, p. 223 ; FEHLING. *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. 53, p. 399.

CHAPITRE X

ALCOOLS NON SATURÉS. — ALCOOLS PLURI- VALENTS

§ 1. — ALCOOL ALLYLIQUE $\text{CH}^2:\text{CH}.\text{CH}^3.\text{OH}$

Nous entrons avec l'alcool allylique dans la série des alcools non saturés, caractérisés par une double liaison entre deux carbones.

L'oxydation de l'alcool allylique par action de contact à haute température offre un intérêt multiple.

D'abord son étude permettra de constater quelle est l'influence de la double liaison dans les alcools non saturés; elle nous permettra de nous rendre compte si cette double liaison est une cause de rupture dans la molécule et si les produits d'oxydation formés sont les mêmes que dans le cas des oxydants chimiques.

Essai. — 50 grammes d'alcool allylique d'un point de distillation de 97° à 104° ont été placés dans le ballon d'entraînement. On a porté la température du bain-marie à 90° et on a fait passer le courant d'air pendant une heure et demie. Au bout de ce laps de temps il restait encore dans le ballon 8 grammes de produit non entraîné.

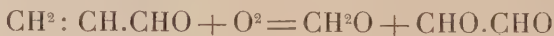
Une fois la réaction amorcée, nous avons constaté que l'incandescence se maintenait d'elle-même sans intervention du courant.

Dès le début de l'opération, si l'on interrompt momentanément l'oxydation et si l'on débouche l'un des flacons laveurs, l'odeur vive et piquante de l'acroléine se dégage. Le liquide réduit fortement le nitrate d'argent ammoniacal; avec l'eau d'aniline on obtient instantanément un abondant précipité blanc.

Pour isoler l'acroléine, on a d'abord distillé le liquide provenant de la réunion des divers flacons condenseurs. Dans une deuxième rectification, on a obtenu 10 grammes d'un liquide passant de 51 à 53° et qui a été caractérisé ensuite comme ayant toutes les propriétés de l'acroléine. Le rendement en acroléine a pu être évalué à 5,8 pour 100 du poids de l'alcool employé. La réaction se passe normalement :



Mais en même temps que l'acroléine, il s'est formé des quantités notables de formaldéhyde; nous avons pu constater également la présence de l'aldéhyde glycolique ou du glyoxal, car le produit d'oxydation s'unit à chaud à la phénylhydrazine en présence d'acide acétique en donnant une certaine quantité de glyoxalosazone en aiguilles jaunes, fusibles à 178°-179°. Ces produits proviennent vraisemblablement de la rupture de la molécule d'acroléine sous l'influence de l'oxydation prolongée :



Le restant du liquide étant constitué en grande partie par de l'alcool non transformé, la présence de l'acide acrylique a été constatée dans les eaux des flacons condenseurs: elle a pu être évaluée approximativement à 0,5 pour 100 du poids de l'alcool allylique employé.

*
*
*

Les résultats que nous avons obtenus sont à rapprocher de ceux qui ont été signalés par les savants qui se sont occupés de l'étude de l'oxydation des corps de la série acrylique.

D'après Wagner, le permanganate de potassium en solution au $\frac{1}{10}$ ajouté peu à peu à l'alcool allylique donne de l'acroléine, de l'acide formique et de la glycérine.

L'oxydation par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse fournit de l'acroléine, et de l'acide acrylique.

Or l'acroléine elle-même s'oxyde avec une grande facilité à l'air et donne de l'acide acrylique. Cet exemple vient donc confirmer que l'acroléine a dû être le terme intermédiaire naturel d'oxydation (comme dans le cas de l'alcool éthylique).

Les oxydants énergiques fournissent de l'acide formique et de l'acide acétique. Ce sont des termes plus avancés de la désagrégation de l'acroléine.

Nous avons cherché à vérifier ce résultat en faisant passer des vapeurs d'alcool allylique sur la spirale de platine portée à une température rouge-blanc. Nous avons constaté dans ce cas la présence de l'acide acétique et celle de l'acide carbonique.

Nous avons, parallèlement à l'essai de contact à haute température, fait une opération avec la mousse de platine. 100 grammes de ponce au noir de platine ont été placés dans le système de tube en U qu'on a fait traverser par un courant d'air chargé d'alcool allylique. On a pu constater la formation d'acroléine et d'acide acrylique; l'acroléine dans une autre expérience s'est

transformée en acide acrylique. On voit que les produits obtenus sont les mêmes aussi bien dans le cas de l'oxydation avec la spirale de platine que dans celui des agents chimiques. L'alcool allylique, sous l'influence de l'action de contact s'achemine donc rapidement à l'état d'acide.

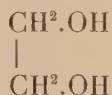
Il est à supposer, en raisonnant par analogie, que la formation des acides crotonique $C^4H^6O^2$, angélique $C^5H^8O^2$, pyrotérébique $C^6H^{10}O^2$ et oléique $C^{18}H^{34}O^2$ en partant des alcools correspondants aurait pu être constatée par des expériences analogues.

Or, on sait que ces produits se rencontrent souvent dans la nature.

Conclusion. — L'action de contact fournit l'acroléine comme terme immédiat d'oxydation. La production de cette aldéhyde est accompagnée de celles de l'aldéhyde méthylique et du glyoxal qui proviennent d'une oxydation ultérieure de l'acroléine.

§ 2. — GLYCOLS.

Avec le glycol éthylénique :



commence la série des alcools bivalents.

De même que les alcools monovalents, les glycols sont caractérisés par la propriété de former des aldéhydes, des acides et des éthers; mais tandis que les premiers ne peuvent former qu'un seul dérivé de chaque sorte, les glycols en tant que diatomiques peuvent en donner deux et passer par 2 degrés successifs d'éthérification, de déshydrogénation ou d'oxydation.

C'est ainsi que les glycols primaires ou normaux renferment deux groupes CH^2OH pouvant fournir deux groupements aldéhydiques par perte de H^2 et de H^4 :

1^o L'aldéhyde glycolique; 2^o Le glyoxal.

De ces deux aldéhydes, la plus oxydée est la seconde, la première pouvant être considérée comme terme intermédiaire.

L'aldéhyde glycolique est actuellement assez bien connue d'après les travaux de M. Fenton (1): d'après Church, elle se formerait dans la réduction de l'acide oxalique; on a supposé qu'elle se transformait en acide glycolique en fixant 1 atome d'oxygène.

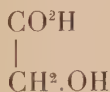
Le glyoxal peut en fixer un ou deux: dans le premier cas on a l'acide glyoxylique qui peut être considéré comme un aldéhyde-acide, dans le deuxième cas on a l'acide oxalique.

Il résulte de ces considérations que l'oxydation du glycol éthylénique fournirait théoriquement la série des corps suivants:

Aldéhyde glycolique:



Acide glycolique:



Glyoxal:



(1) *Chem. Society*, t. 67, p. 774.

Acide glyoxylique:



Acide oxalique:



On pouvait se demander comment agirait l'oxydation par contact à haute température, si l'on obtiendrait un terme d'oxydation intermédiaire, si ce terme serait l'aldéhyde glycolique ou le glyoxal au lieu des acides glyoxylique ou oxalique.

Nous avons d'abord voulu nous rendre compte de ce que donnait l'oxydation à froid par la mousse de platine.

4 grammes de glycol ont été étendus de 10 parties d'eau et mélangés dans l'appareil avec 30 grammes de ponce au noir de platine, préparée selon la méthode que nous avons indiquée. On a fait passer un courant d'air à la température de 35°. Après dix heures de passage de l'air, le liquide a été aspiré à la trompe et soumis à une analyse qualitative. Nous avons constaté dans le produit de la réaction la présence d'une petite quantité d'une combinaison à fonction aldéhydique, nous avons ensuite trouvé un corps fortement acide au papier de tournesol qui n'était autre que l'acide glycolique qu'on a pu caractériser par son point de fusion.

Ce premier résultat est à rapprocher de celui que l'on obtient en mettant en contact de la mousse de platine avec de l'alcool méthylique ou éthylique. On sait que dans ces conditions, il se forme surtout des produits acides.

Essai. — Le glycol éthylénique qui a servi à l'oxy-

dation par contact a d'abord été lavé plusieurs fois à l'éther puis rectifié par distillation dans le vide. 50 grammes de ce glycol ainsi purifié et ne donnant aucune réduction avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent, ont été placés dans un ballon de 250 centimètres cubes de capacité avec 100 centimètres cubes d'eau.

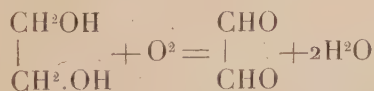
La dissolution a été portée à une température de 90° au moyen du bain-marie, puis on a entraîné le glycol au moyen d'un violent courant d'air. La spirale de platine ayant été portée au rouge cerise pendant quelques minutes au moyen du courant électrique dont l'intensité était de 1 ampère $\frac{3}{4}$ et l'eau du condenseur ayant atteint une température de 80°, nous avons constaté en interrompant le courant que l'incandescence se maintenait, signe manifeste d'une transformation chimique qui ne pouvait résulter que d'une oxydation.

Après 4 heures, il ne restait que quelques grammes de liquide dans le ballon : l'opération a été interrompue. Dans le cours de l'expérience, l'eau a été remplacée au fur et à mesure de son entraînement.

Les produits condensés ne présentaient pas de caractère d'acidité ; par contre, ils précipitaient abondamment par l'eau d'aniline et réduisaient à froid la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

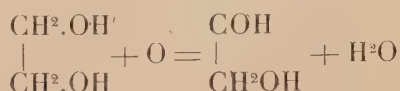
Étant donnée la nature exclusivement aldéhydique du liquide obtenu, 3 cas pourraient se présenter :

1^{er} Cas : on aurait pu avoir du glyoxal d'après la réaction :



2^e Cas : au lieu du glyoxal, il aurait pu se former

le terme intermédiaire, l'aldéhyde glycolique d'après la réaction :



3^e Cas : enfin le produit réducteur aurait pu provenir, comme dans le cas de l'alcool allylique, d'une désagrégation moléculaire.

Pour s'en rendre compte; on a divisé le liquide obtenu en deux portions :

Dans la première, on a cherché à caractériser l'une ou l'autre des deux premières aldéhydes.

Le produit d'oxydation s'est combiné à froid avec la phénylhydrazine pour donner une hydrazone fondant à 155°.

Si après solidification de cette combinaison, on fait une nouvelle détermination du point de fusion, celui-ci remonte à 174°. Si on laisse l'hydrazone en contact avec un excès de phénylhydrazine, elle se transforme en un produit plus jaune cristallisant en grandes lamelles qui fondent en se décomposant à 178°. Or d'après les indications de la littérature chimique, l'osazone du glyoxal fond à 179° en se décomposant.

D'autre part, nous avons chauffé le produit d'oxydation du glycol avec du cyanure de potassium, il ne s'est formé aucune coloration rouge. D'après Liubawin (1) cette réaction caractériserait la présence du glyoxal.

Une deuxième réaction qui est indiquée comme étant très sensible, est celle qui consiste à faire agir la benzidine sur une solution étendue de glyoxal ; on obtient un précipité jaune qui se dissout en bleu par addition d'acide sulfurique. Cette réaction ne nous a donné que des résultats négatifs.

(1) BEILSTEIN, t. I, p. 787.

En s'appuyant sur ces caractères analytiques, le produit obtenu par l'oxydation du glycol ne serait donc pas du glyoxal, mais de l'aldéhyde glycolique qui donnerait à froid avec la phénylhydrazine une monohydrazone. Cette hydrazone se transformerait ensuite en osazone fondant à 178°. Cette hypothèse explique les faits que nous avons signalés plus haut concernant les 2 points de fusion de la combinaison.

La monohydrazone de l'aldéhyde glycolique n'étant pas connue, l'identification par son point de fusion n'a pu être faite.

Dans la deuxième portion du liquide, on a recherché les aldéhydes acétique et formique. Traité par la diméthylaniline on a obtenu une abondante coloration due à l'hydrol formé.

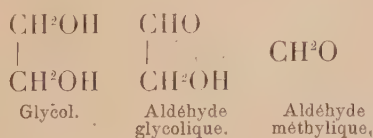
Enfin, une autre série d'expériences a été tentée dans lesquelles l'oxydation des vapeurs de glycol s'est effectuée en présence d'un excès d'oxygène.

Nous avons obtenu en quantité relativement considérable de laformaldéhyde (environ 5,80 pour 100).

Conclusion. — En résumé, le glycol est donc susceptible de donner sous l'influence de la spirale de platine deux aldéhydes :

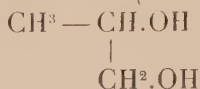
L'aldéhyde glycolique dont nous admettons la formation de préférence à celle du glyoxal et en deuxième lieu l'aldéhyde formique.

La première peut provenir d'une oxydation limitée de la molécule, la seconde proviendrait au contraire d'une oxydation plus avancée comme l'indique la gradation suivante :



Glycol propylénique $C^3H^6(OH)^2$.

Nous avons expérimenté sur l'homologue du glycol, le dérivé propylique :



La petite quantité de matière première dont nous disposons a suffi pour nous permettre de constater la délimitation du produit d'oxydation formé à un produit aldéhydique, ce qui confirme la règle générale. On a obtenu une osazone cristallisant en paillettes jaunes, fondant à 148°, peu solubles dans l'alcool, solubles en vert dans l'acide sulfurique concentré. Nous avons ainsi nettement caractérisé l'osazone du méthyléthylglyoxal qui peut provenir théoriquement du méthylglyoxal, de l'aldéhyde lactique ou de l'acétol.



En même temps que l'un de ces composés, il s'est formé en proportion notable de l'aldéhyde formique que nous avons pu doser et évaluer à 4 pour 100 du poids du propylglycol employé.

Conclusion. — Cet exemple confirme donc le précédent et nous allons voir à propos de la glycérine que les alcools plurivalents se comportent de la même manière en fournissant à la fois plusieurs aldéhydes.

§ 3. GLYCÉRINE

Beaucoup d'observations ont été faites sur l'oxydation de la glycérine. Elles ne sont pas toujours concordantes.

Oxydée par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle fournit de l'acide carbonique et il se fait de l'acide formique (Pelouze).

Avec l'acide azotique on a de l'acide oxalique et de l'acide glycérique, à côté des acides formique, glycolique, glyoxylique et tartrique (1).

Le permanganate de potasse en solution alcaline donne de l'acide carbonique, des acides oxalique, formique, acétique et propionique.

Le bichromate de potasse donne un mélange analogue avec dégagement d'acide carbonique quand l'oxydation est poussée plus loin.

En présence d'alcali, la glycérine traitée par un courant d'ozone fournit des acides formique et propionique (2). Renard (3) a indiqué la formation d'acides formique, acétique, glycérique et d'un glucose (?) non fermentescible sous l'influence de l'électrolyse. Dans d'autres conditions, sous l'influence de l'électrolyse on aurait observé la production du trioxyméthylène (4).

A l'air, la glycérine s'oxyde lentement et se déshydrate lorsqu'on élève la température. Il y a formation d'acroléine en même temps que de divers produits de désagrégation.

Sous l'influence de la mousse de platine, la glycérine s'oxyde facilement : on obtient de l'acide carbonique et un acide volatil incristallisable qui lui-même finirait par se convertir en eau et en acide carbonique (Würtz).

Grimaux avait même pensé pouvoir obtenir de

(1) HEINZ. *Ann. der Chem. und Phar.*, t. 152, p. 325.

(2) HEINZ. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 152, p. 211.

(3) *Comptes rendus*, t. 81, p. 188 et, 82 p. 562.

(4) Ce résultat est à comparer avec le nôtre : voir plus loin

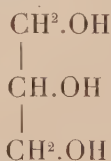
l'aldéhyde glycérique par l'action de la mousse de platine sur la glycérine (1). Mais il n'a pas donné son mode opératoire ; nous avons cherché à répéter cet essai qui ne nous a fourni que des produits de désagrégation, sans aucune délimitation à un terme aldéhydique.

M. Perdrix a signalé (2) des résultats plus nets en oxydant la glycérine par le permanganate de potasse : il a obtenu de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'eau.

*
* *

Si l'on envisage les résultats qui ont été enregistrés par les chimistes qui ont cherché à oxyder la glycérine et d'autre part les produits d'oxydation qui pourraient théoriquement en être obtenus, on pourrait diviser ceux-ci en deux classes : 1° ceux qui proviennent d'une pyrogénéation ou d'une oxydation avancée et qui peuvent être considérés comme des produits de désagrégation ; 2° ceux qui proviennent ou proviendraient d'une oxydation limitée de la glycérine.

Ces produits normaux d'oxydation peuvent se déduire de la formule de la glycérine :

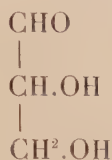


dans laquelle nous voyons que ce corps est susceptible de fonctionner deux fois comme alcool primaire et une fois comme alcool secondaire.

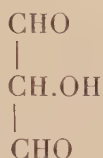
(1) GRIMAUD. *Comptes rendus*, t. 104, p. 1276.

(2) PERDRIX. *Bulletin de la Société chimique*, 1897, p. 102.

Il en résulte qu'en nous appuyant sur la théorie et sur l'analogie des résultats précédemment obtenus, nous pourrions prévoir que les premiers produits d'oxydation de la glycérine seraient l'aldéhyde glycérique :

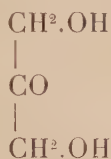


ou la dialdéhyde :



Ces deux aldéhydes dérivant de la glycérine envisagée comme alcool primaire.

Enfin la glycérine envisagée comme alcool secondaire pourrait encore fournir la dioxyacétone :



De ces trois produits d'oxydation, le dernier, la dioxyacétone, est connu, grâce aux beaux travaux de G. Bertrand, de Piloty et Ruff.

Le deuxième produit, l'aldéhyde tartronique, est inconnu ; il est douteux que cette aldéhyde puisse exister. En effet, elle représente par rapport à l'aldéhyde glycérique un terme plus avancé d'oxydation ; nous pensons que l'oxygène, dans cette hypothèse, se porterait plutôt sur le résidu aldéhydique de l'aldé-

hyde glycérique pour en faire de l'acide glycérique.

Carius a décrit en 1865 les propriétés et les dérivés d'un corps qu'il envisageait comme un alcool tétratomique homologue de la phycite, et qu'il désigna sous le nom de propylphycite. Claus émit l'opinion (1) que cette propylphycite n'était autre chose que la première aldéhyde glycérique et que l'acide propylphycitique représentait l'acide glycérique lui-même. Le produit obtenu par Grimaux puis par MM. Fischer et Tafel dans l'oxydation des glycérolates est constitué vraisemblablement par un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone. Quoi qu'il en soit, l'aldéhyde glycérique longtemps mal connue vient de faire l'objet d'une étude approfondie de la part de Wohl (2).

Essai. — La glycérine bouillant à la température de 290° est légèrement décomposable à cette température lorsqu'on y fait passer un courant d'air; nous avons dû modifier le mode d'entraînement. Au moyen d'un dispositif spécial nous n'avons laissé rentrer dans le ballon qu'une quantité d'air limitée de manière à obtenir une distillation dans le vide partiel. Dans ces conditions, la glycérine peut être entraînée facilement à une température voisine de 100°; le débit d'eau de la trompe était réglé de manière que la quantité de glycérine entraînée fût environ de 10 grammes par heure.

Une deuxième méthode consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau dans le ballon contenant la glycérine; nous préférons le premier procédé parce

(1) CLAUS et LINDHORST, *Berichte der Deut. chem. Gesellschaft*, 1880, p. 1209.

(2) WOHL, *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 31, p. 2394, et t. 33, p. 3095.

que les produits volatils entraînés sont plus facilement arrêtés dans les flacons de condensation.

50 grammes de glycérine, ne donnant pas de réduction au nitrate d'argent ammoniacal ni de précipité avec l'eau d'aniline, ont été mis dans le ballon. La température de l'eau du bain-marie était à 100° et la durée du passage de l'air a été de 5 heures.

L'incandescence du platine est obtenue par un courant de 1 ampère $3/4$.

Après 10 minutes, lorsque la spirale de platine a été suffisamment amorcée, on arrête brusquement le courant.

On peut alors constater un fait très remarquable et inattendu pour la glycérine : la spirale de platine demeure incandescente aussi longtemps qu'il reste de la glycérine non entraînée. On maintient l'incandescence au rouge vif ou au rouge sombre en réglant la vitesse du courant d'air.

Dès les premières portions du liquide condensé, il se dégage une odeur prononcée d'acroléine, produit de déshydratation de la glycérine ; cette odeur augmente avec la température d'incandescence de la spirale. Deux essais ont été faits. Chaque opération a duré 5 heures et il est resté chaque fois dans le ballon environ 10 grammes de glycérine non entraînée.

Dans la première expérience faite à la température rouge vif de la spirale de platine, il s'est formé une quantité notable d'eau, d'acide acétique et d'acide carbonique ; la détermination de l'acidité totale effectuée sur les liquides condensés calculée en acide acétique, a pu être évaluée à 17 pour 100 du poids de la glycérine employée.

On a retiré une petite quantité d'acroléine (environ 3 pour 100) des eaux retirées des flacons laveurs.

Le restant du liquide était constitué par de la gly-

cérine pure contenant seulement de l'eau provenant de l'oxydation.

L'examen des produits liquides condensés nous a démontré que dans le premier ballon il s'était formé des corps réducteurs.

Ce ne pouvait être de l'acroléine qui dans nos conditions d'expérience aurait été entraînée. Ce corps présentait cependant tous les caractères d'une aldéhyde.

Nous avons cherché les conditions d'expérience dans lesquelles il fallait se placer pour le produire en plus grande quantité et nous avons trouvé qu'en opérant à la température du rouge sombre, la proportion d'acroléine obtenue diminuait ainsi que l'acidité tandis que le caractère réducteur du liquide du condenseur s'accroissait.

Nous avons donc institué une deuxième expérience dans laquelle la température de la spirale de platine était maintenue au rouge sombre.

Dans ces conditions, nous n'avons pas obtenu de produits acides et la quantité d'acroléine formée n'a pu être dosée.

Le liquide du ballon condenseur a été filtré et analysé.

Une portion a été traitée à froid par l'acétate de phénylhydrazine. Il s'est déposé des flocons orangés. Après 24 heures, on a précipité par l'eau et essoré la résine que l'on a ensuite séchée sur une plaque poreuse.

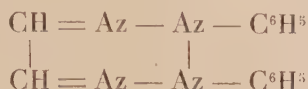
On l'a broyée avec un peu d'alcool froid qui transforme le produit en une poudre jaune clair qui cristallise dans l'acide acétique chaud en paillettes jaune-brun fondant à 179°-179°,5.

La même réaction a été obtenue en chauffant le liquide filtré avec l'acétate de phénylhydrazine.

Le point de fusion de l'osazone du glyoxal ou de

l'aldéhyde glycolique est de 179°; l'osazone du produit obtenu a été en outre identifiée avec celle du glyoxal par les réactions suivantes :

Le produit chauffé avec le perchlorure de fer ou le bichromate de potasse en solution acétique diluée se transforme en osotétrazone (cristaux rouges foncés, réaction de l'osazone) :



Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, l'osazone se transforme dans le chlorhydrate connu (aiguilles rouges fondant à 155-156° avec décomposition).

Enfin l'osazone traitée par l'acide azotique concentré a fourni un peu d'acide oxalique.

Dans aucun cas le produit obtenu n'a fondu au dessous de 176°-178°.

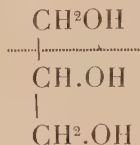
Ce fait indique donc qu'il n'y a ni aldéhyde glycérique ni dioxycétone.

Dans la deuxième portion du liquide, nous avons trouvé des quantités notables de formaldéhyde; ce fait, qui a été contrôlé dans plusieurs expériences, confirme l'observation de Renard qui, parmi les produits d'oxydation de la glycérine, avait signalé la présence du trioxyméthylène.

Conclusion. — L'oxydation de la glycérine par la spirale de platine a donné comme produits aldéhydiques : 1° de l'acroléine; 2° du glyoxal; 3° de la formaldéhyde.

Il est difficile dans l'état de la question de donner une théorie sur la marche de l'oxydation de la glycérine sous l'influence de l'action de contact. On peut admettre, sous toutes réserves cependant, que la for-

mation simultanée de l'aldéhyde formique et du glyoxal peut s'expliquer par la scission de la molécule de la glycérine :



l'une des parties fournissant l'aldéhyde formique et l'autre le glyoxal.

Dans l'oxydation de la glycérine sous l'influence de la spirale de platine incandescente, nous n'avons donc obtenu aucun des produits immédiats d'oxydation de la glycérine.

Les premiers termes d'oxydation et de déshydratation qui nous ont été fournis sont des aldéhydes (glyoxal, aldéhyde formique et acroléine) provenant d'une destruction de la molécule.

Enfin la chaleur dégagée par la formation de ces combinaisons est suffisante pour maintenir le platine à l'état incandescent.

Cet exemple sur la glycérine nous démontre que pour les alcools, les transformations dues à l'action de contact, quoique se conformant à la règle générale puisque l'on obtient toujours des aldéhydes, se compliquent à mesure que l'atomicité des alcools augmente.

*
* *

Il est presque inutile de rappeler que la glycérine est très répandue dans les deux règnes, surtout à l'état de combinaison.

Elle est la base des glycérides des corps gras naturels si nombreux. C'est aussi un produit constant qui accompagne la fermentation alcoolique.

Nos expériences et les observations déjà faites sur la glycérine prouvent que, comme tous les alcools, elle est susceptible de s'oxyder sous l'influence de la spirale de platine et probablement sous celle des substances de contact si variées et si nombreuses de la nature.

Remarquons que cette oxydation de la glycérine, malgré la complexité de la molécule, peut se limiter au degré aldéhydique, sans atteindre les acides correspondants alors qu'une oxydation par les agents chimiques donne de nombreux produits de désagrégation.

Nous démontrerons dans d'autres essais que l'action de contact ne se manifeste pas seulement sur les alcools, mais aussi sur leurs éthers et qu'elle est susceptible de provoquer des dissociations. Or, les glycérides sont analogues aux éthers des alcools et comme eux doivent subir des influences analogues. Selon les circonstances influentes on peut donc prévoir que la glycérine est susceptible de fournir une grande variété de combinaisons dont le processus de formation, analogue à celui que nous avons supposé, pourra être mieux expliqué plus tard, lorsque nous connaîtrons davantage les transformations dues aux actions de contact.

CHAPITRE XI

OXYDATION DES ALCOOLS DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Alcool benzylique. — Dosage de l'aldéhyde benzoïque. — Hypothèse sur le processus d'oxydation. — Alcool cuminique.

§ 1. OXYDATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE

L'alcool benzylique :



est le premier terme de la série des alcools à noyau benzénique et comme tel, si la règle générale se confirme, il doit être facilement oxydable par l'action de contact à haute température.

Si l'on admet l'hypothèse que nous avons faite, qu'il doit y avoir une certaine analogie entre l'oxydation due à l'action du contact de la spirale de platine et le processus qui a lieu dans certains végétaux sous l'influence de causes diverses encore peu définies, le principal intérêt de l'étude de l'oxydation limitée de l'alcool benzylique sera d'apporter quelques observations utiles dans l'explication de la formation des dérivés naturels à radicaux benzyle. Ces dérivés sont en effet abondamment répandus dans le règne végétal, notamment dans les baumes, dans

certaines plantes et certains fruits, dans les urines des herbivores, etc.

Les auteurs qui se sont occupés de l'alcool benzylique et qui l'ont traité par les oxydants chimiques ont signalé particulièrement la formation de l'acide benzoïque et non celle de l'aldéhyde benzoïque. L'acide chromique par exemple fournit presque uniquement de l'acide benzoïque. Cela tient à l'extrême facilité avec laquelle l'aldéhyde benzoïque est transformée en acide.

Tous les chimistes savent en effet que l'aldéhyde benzoïque, exposée à l'air, ne tarde pas à se transformer en acide benzoïque. Il semble donc résulter de cette réaction que dans l'oxydation par contact nous devrions obtenir surtout de l'aldéhyde benzoïque.

La littérature chimique n'indique pas davantage que l'on ait obtenu cette aldéhyde en faisant passer des vapeurs d'alcool benzylique dans un tube chauffé au rouge (1). On a signalé que les vapeurs d'alcool benzylique, dirigées sur de l'éponge de platine chauffée au rouge, donnaient une huile de composition complexe (2), du benzène et une matière solide résineuse. Nous nous trouvons ici en présence non pas d'une oxydation définie, mais de phénomènes superposés de dissociation. D'après d'autres auteurs, l'aldéhyde benzoïque n'est pas décomposée lorsqu'on fait passer ses vapeurs dans un tube de verre chauffé au rouge. Si le tube est rempli de fragments de pierre ponce, elle

(1) COQUILLON (*C. R.*, t. 57, p. 444) a signalé la formation d'une petite quantité d'aldéhyde benzoïque en faisant passer des vapeurs de toluène dans un appareil analogue au nôtre. Loew a également reconnu l'odeur de l'essence d'amandes amères en faisant passer le toluène sur une toile métallique. Nous reviendrons sur ces faits à propos de notre travail sur les hydrocarbures.

(2) WURTZ. *Dict.*, t. I, p. 582.

se dédouble en benzène et en oxyde de carboné (1).

Essai. — L'alcool benzylique qui a servi aux essais a d'abord été complètement débarrassé des traces d'aldéhyde qui le souillaient, par un traitement au bisulfite et par une distillation fractionnée. 100 grammes de cet alcool ont été mélangés avec 200 centimètres cubes d'eau distillée ; l'entraînement sur la spirale de platine a été provoqué par un violent courant d'air.

Voici d'ailleurs les conditions d'expérience :

Température du fil de platine (1/10 de millim).	Rouge sombre.
Durée du passage de l'air employé.	3 heures.
Alcool benzylique entraîné.	45 cc.
Température du bain-marie.	60°.
Température de l'eau du réfrigérant.	50°.
Intensité du courant.	2° à l'ampèremètre.

Les parties aqueuses ont été traitées par l'éther et l'extrait réuni aux parties huileuses.

Les eaux ne présentaient qu'une acidité insignifiante : la recherche de l'acide benzoïque n'a donné que quelques centigrammes de ce composé.

Ce résultat est à comparer avec ceux fournis par les agents chimiques qui donnent de suite l'acide benzoïque. C'est encore un exemple de plus de la délimitation que l'on peut avoir par l'action de contact à haute température.

Le produit d'oxydation, traité par le bisulfite de sodium par la méthode habituelle, a donné un bisulfitique cristallisé abondant dont on a retiré 4^{gr},250 d'aldéhyde benzoïque d'un point de distillation de 179° caractérisée d'ailleurs par sa transformation en leucobase du vert malachite, par la méthode que nous in-

(1) BARRESVILL et BOUDAUT, *Journ. de phys.*, t. 5, p. 26.

diquons plus loin. La quantité d'acide benzoïque formée est négligeable.

Si, au lieu de laisser s'effectuer l'oxydation à la température rouge sombre, on élève à 3 ampères l'intensité du courant, on peut constater l'augmentation du poids d'acide benzoïque formé. D'où confirmation de la règle générale.

* *

De l'ensemble de ces résultats pouvons-nous tirer quelques conclusions intéressantes? Assurément, si nous envisageons que le radical benzyle se trouve fréquemment dans des matériaux végétaux et animaux.

Lorsqu'on met les amandes amères en digestion avec de l'eau et qu'on soumet le tout à la distillation, on obtient l'huile essentielle d'amandes amères. Liebig et Woehler ont étudié les principales métamorphoses de cette essence et ont montré quelles sont les conditions de sa production. Or, l'aldéhyde benzoïque ne préexiste pas dans le tourteau d'amandes; elle ne se produit qu'après digestion des amandes avec l'eau (1). Elle serait due à la transformation de l'amygdaline qui fournit de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide cyanhydrique et du glucose sous l'influence de l'émulsine, d'après l'équation :



Nous trouvons dans cet exemple une analogie quoiqu'éloignée avec les oxydations par contact dans lesquelles nous limitons la réaction à l'aldéhyde, comme c'est le cas dans l'expérience précédente qui n'a fourni accessoirement que très peu d'acide benzoïque.

(1) ROBIQUET. *Ann. de chimie et de phys.*, t. 44, p. 352.

Nous verrons aussi plus loin que la saligénine est susceptible, sous l'influence du contact, de donner naissance à l'aldéhyde benzoïque.

L'aldéhyde benzoïque se formerait aussi dans l'action des agents d'oxydation sur les matières albuminoïdes. La distillation sèche du sucre de canne (1) en fournirait des quantités appréciables.

Tilden (2) prétend que l'huile essentielle du laurier cerise renferme de l'aldéhyde benzoïque.

La facilité avec laquelle s'oxyde l'alcool benzylique (ainsi que nous l'avons démontré par l'action de contact à haute température et par l'action à froid au moyen du noir de platine) peut nous expliquer jusqu'à un certain point pourquoi le radical benzyle n'est pas répandu dans la nature à l'état d'alcool : c'est surtout à l'état d'éther qu'on le rencontre et aussi à l'état d'acide.

Scharling (3) a signalé dans le baume du Pérou la présence du cinnamate de benzyle.

Kachler (4) en a également trouvé dans le styrax.

L'acide benzoïque existe en proportion notable dans le benjoin, le baume de Tolu, le sang-dragon, le bois de gaïac, le castoreum, etc.

Loew (5) l'a signalé dans les fruits de l'airelle ; il se trouve en quantité si abondante dans les urines putréfiées des animaux que l'on a pu en faire un procédé de fabrication.

Si l'on admet que l'aldéhyde benzoïque préexiste

(1) LIEBIG et WÆHLER. *Annales de physique et de chimie*, t. 51, p. 273 ; t. 44, p. 352.

(2) *Pharm. Journal and Transact.* 1875, p. 761.

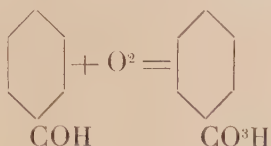
(3) *Annales de physique et de chimie*, t. 47, p. 385.

(4) *Journal. für praktische chem.*, t. 107, p. 307.

(5) LOEW. *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 33, p. 1579.

dans les végétaux, on peut se demander par quel mécanisme se fait la transformation en acide benzoïque.

Il est probable qu'il se forme d'abord un peracide carbonique :



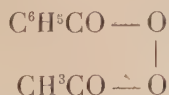
celui-ci réagit ensuite immédiatement sur l'aldéhyde benzoïque en donnant 2 molécules d'acide benzoïque.

Cette théorie qui repose sur l'action immédiate de l'aldéhyde benzoïque sur son peroxyde a été démontrée par les travaux de Baeyer (1).

On peut encore ajouter d'autres preuves à cette manière d'envisager l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque fondée sur la formation préalable d'un peracide.

Jorissen (2) a prouvé que l'aldéhyde benzoïque absorbait 1 atome d'oxygène par molécule et qu'elle en absorbait le double par oxydation en présence de la teinture d'indigo ou d'anhydride acétique.

En effet, le peroxyde formé donne son oxygène à l'indigo qui s'oxyde aux dépens de celui-ci. En présence d'anhydride acétique il fournit un peroxyde stable benzoylacétique



dont la formation implique la fixation de O^2 .

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft* t. 33, p. 1579.

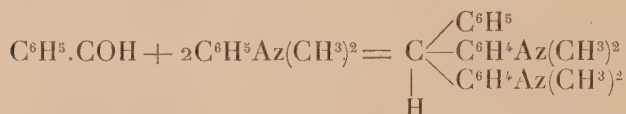
(2) JORISSEN. *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. 22, p. 44.

Il n'est pas inutile à ce sujet de rappeler que Schönbein (1) pensait que l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en acide était précédée de la transformation de l'oxygène en ozone.

Méthode pour la recherche de l'aldéhyde benzoïque.

La présence de petites quantités d'aldéhyde benzoïque peut être décelée par la méthode suivante dont nous nous servons pour nos recherches.

Elle consiste à faire réagir la diméthylaniline sur l'aldéhyde benzoïque de manière à provoquer la formation de la leucobase, d'après la réaction bien connue :



En oxydant cette combinaison par le bioxyde de plomb, on obtient une belle coloration due à la production du vert malachite.

Pour le mode opératoire, on procède de la manière suivante :

La substance dans laquelle on recherche l'aldéhyde benzoïque est traitée à l'éther après acidification à l'acide sulfurique, s'il y a lieu. La solution étherée est évaporée et le résidu dissous dans de l'eau contenant de l'oxalate de diméthylaniline. On chauffe au bain-marie pendant 5 heures, on refroidit et on alcalinise. L'excès de diméthylaniline est enlevé par un violent courant de vapeur. L'addition d'une petite quantité de bioxyde de plomb provoque la formation d'une belle

(1) *Annales de chimie et de pharmacie*, t. 102, p. 129.

coloration verte stable à chaud et susceptible de donner une teinture.

§ 2. ALCOOL CUMINIQUE

Essai. — L'alcool cuminique qui a servi aux essais a été préparé par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde cuminique par une réaction analogue à celle qui est donnée par l'alcool benzylique.

Malgré les précautions dont on a eu soin d'entourer la réaction, cet alcool cuminique donnait toujours un peu de réduction avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il est donc nécessaire de tenir compte de cette circonstance.

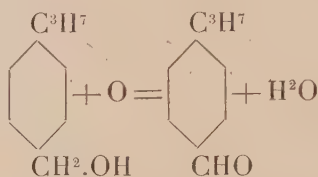
Par un traitement au bisulfite de soude, nous avons extrait de l'alcool qui a servi aux essais, environ 1^{er},6 pour 100 d'aldéhyde cuminique.

50 grammes de cet alcool cuminique purifié ont été mis dans un ballon de 200 centimètres cubes placé dans un bain-marie chauffé à 100°; l'entraînement de l'alcool cuminique se fait facilement à une température voisine de 100° si le courant d'air est suffisamment rapide.

(La durée du passage de l'air a été de 4 heures. Température de l'alcool entraîné, 85°; température de l'eau du réfrigérant 65°; intensité du courant, 2 ampères 1/2; température du fil de platine: rouge-sombre).

A peine l'incandescence a-t-elle lieu dans l'intérieur du tube que l'on peut constater une odeur très nette d'aldéhyde cuminique; on voit en même temps se déposer une notable proportion d'eau dans le premier flacon condenseur.

Les parties huileuses séparées de l'eau ont été traitées plusieurs fois avec du bisulfite de soude pour séparer l'aldéhyde de l'alcool. Le dérivé bisulfitique est recueilli sur un filtre et lavé, puis finalement décomposé par une solution alcaline. Pour cela, on le place dans un ballon avec de l'eau et du carbonate de potasse, on distille avec précaution; du liquide distillé se sépare une couche huileuse qui doit correspondre à l'aldéhyde cuminique formée d'après l'équation très simple :



Le rendement en aldéhyde cuminique brute (bouillant de 230 à 250°) a été de 5,7 pour 100 du poids de l'alcool.

Comme produit accessoire, il s'est formé une petite quantité d'acide cuminique. Cet acide provenait en partie du passage de l'air à travers le liquide du ballon, le résidu du ballon en contenait en effet une petite quantité.

Pour mieux caractériser l'aldéhyde obtenue, nous avons cherché à préparer son hydrazone. L'aldéhyde cuminique et la phénylhydrazine se sont combinées avec la plus grande facilité et ont donné un produit cristallisé en aiguilles fondant à 127°. Les cristaux se sont rapidement colorés en rouge; ces propriétés correspondent aux indications de Rudolph (1).

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, 248, 99. *Bulletin de la Société chim.* (3) 2, 176.

Enfin nous avons condensé l'aldéhyde en présence de chlorure de zinc avec la diméthylaniline et nous avons obtenu le dérivé $C^{26}H^{32}Az^2$ fondant à 118°-119°, correspondant aux données de Fischer (1).

*
* *

L'alcool cuminique à l'état libre ne se trouve pas dans les plantes et les végétaux ou plutôt il n'y a pas été signalé d'une manière bien apparente. Mais, par contre, on a trouvé en assez grande abondance son aldéhyde. Elle existe en effet toute formée dans l'essence de cumin (2) qui la renferme avec un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ (3).

On la trouve encore, d'après Trapp (4), dans l'huile volatile des graines de ciguë (*cicuta virosa*). D'après l'auteur, le mode d'extraction indique suffisamment que l'aldéhyde existe toute formée et qu'elle ne provient pas d'un dédoublement ou d'une réaction complexe.

Lorsqu'on maintient l'aldéhyde cuminique à l'ébullition au contact de l'air, elle se transforme partiellement en acide cuminique. Nous avons constaté un dégagement d'acide carbonique lorsqu'on l'oxydait avec le noir de platine au moyen de l'appareil décrit au chapitre IV. Les oxydants chimiques tels que l'acide chromique, le chlore, etc., fournissent de l'aldéhyde dans le cas d'une oxydation ménagée et

(1) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, 1879, p. 1685.

(2) GERHART et CAHOIRS (1841). *Ann. de chim. et de phys.* (3), I, p. 60.

(3) L'oxydation de l'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ par le contact à haute température pourra nous donner quelques renseignements sur le mode de formation de l'aldéhyde correspondante.

(4) *Annales de chimie et pharmacie*, t. 108, p. 386.

de l'acide cuminique si l'action est prolongée; la potasse en fusion la transforme aussi en cuminate.

Toutes ces observations, jointes à nos essais, indiquent que l'alcool cuminique s'oxyde en dehors des agents purement chimiques avec une grande facilité et nous font supposer que là où l'on signale l'aldéhyde cuminique on doit trouver l'acide ou des éthers correspondants, comme c'est d'ailleurs le cas dans les séries benzylique et salicylique. Nous nous proposons d'en faire un sujet d'étude.

CHAPITRE XII

Alcools aromatiques non saturés et plurivalents. — Alcools à fonction phénolique.

§ 1. ALCOOLS AROMATIQUES NON SATURÉS

Alcool cinnamique $C^6H^5.CH : CH.CH^2.OH$

Dans la série grasse nous avons oxydé l'alcool allylique, le premier alcool non-saturé :

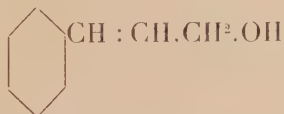


On a obtenu une aldéhyde non saturée, l'aldéhyde acrylique :



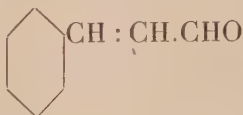
ce qui démontre qu'il n'y a pas eu, du moins en modérant la réaction, rupture du groupement allylique.

Si on compare la formule de l'alcool allylique avec celle de l'alcool cinnamique :



la théorie fait prévoir que l'on devrait obtenir des

résultats d'oxydation parallèles, c'est-à-dire la formation de l'aldéhyde cinnamique.



D'après Zincke (1), lorsqu'on oxyde de l'alcool cinnamique par le mélange chromique, on obtient l'acide cinnamique et ensuite de l'aldéhyde benzoïque.

Strecker a obtenu par les oxydants, à côté de l'acide, de l'hydrure de cinnamyle (2).

Essai. — L'alcool cinnamique qui a servi aux essais a été plusieurs fois lavé avec une dissolution de bisulfite de soude pour enlever les traces d'aldéhyde, puis finalement rectifié dans le vide.

50 centimètres cubes ont été mélangés avec 100 centimètres cubes d'eau dans le ballon d'entraînement et chauffés à la température d'ébullition de l'eau.

En faisant passer un courant d'air dans ce mélange, l'alcool cinnamique a pu être facilement entraîné à l'état de vapeurs.

La température du fil de platine a été élevée jusqu'à l'incandescence rouge cerise ; la chaleur dégagée par l'oxydation des vapeurs d'alcool cinnamique dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré n'est pas suffisante pour maintenir l'incandescence. Toutefois, comme cela a déjà eu lieu pour certains alcools élevés de la série grasse, le passage des vapeurs de l'alcool cinnamique favorise cette incandescence. En effet, tandis qu'un courant de 3 ampè-

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 17, p. 1814.

(2) WURTZ. *Dict.*, I, 934.

res n'a pas été suffisant pour la porter isolément au rouge, il a suffi d'un courant de 1 ampère 1/4 dans le courant de l'expérience pour la maintenir à cette température.

L'analyse a porté sur la recherche de l'acide cinnamique et sur celle de l'aldéhyde cinnamique.

Nous avons aussi recherché la présence de l'acroléine. Le résultat a été négatif; il n'y a donc pas eu de rupture de la chaîne latérale contenant la double liaison. Il ne s'est formé qu'une quantité insignifiante d'acide cinnamique.

Les produits de condensation ont été traités par le bisulfite de soude. La couche bisulfitique après décantation a été distillée en présence d'acide sulfurique étendu. Le produit obtenu a été épuisé à l'éther et distillé de nouveau sous pression réduite (20 millimètres). On a obtenu 4 grammes d'une huile aromatique qui a été ensuite identifiée avec l'aldéhyde cinnamique de la manière suivante.

Nous avons étendu une petite quantité du liquide obtenu avec de l'alcool et de l'eau et nous l'avons mélangé avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine additionnée d'une petite quantité d'acétate de sodium. Après quelques instants, il s'est déposé une masse cristalline qui a été jetée sur un filtre et essorée. Le point de fusion du composé est de 167°,5-168°. C'est donc bien l'hydrazone de l'aldéhyde cinnamique :



corps décrit par Fischer (1).

Avec de l'eau d'aniline et une solution faiblement

(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 17, p. 575.

alcoolisée et par conséquent très étendue du produit de distillation, nous avons obtenu instantanément un précipité blanc qui après cristallisation dans un mélange éthéro-alcoolique fondait à 105°-106° (au lieu de 109° point de fusion donné par les auteurs). Cette combinaison correspond à la cinnamylidène-aniline



Nous avons essayé d'oxyder l'alcool cinnamique au moyen de l'appareil au noir de platine en suivant le mode opératoire décrit.

En premier lieu, il s'est formé de l'aldéhyde cinnamique. Après quelques heures la masse s'est acidifiée et on a pu constater bientôt une réaction acide due à la formation de l'acide cinnamique. Enfin après plusieurs heures, surtout si on élève un peu la température (à 40° par exemple) on reconnaît par l'analyse la présence de l'aldéhyde benzoïque.

Les différents stades d'oxydation de l'alcool cinnamique par le noir de platine à froid seraient donc les suivants :



Alcool cinnamique.



Acide.



Aldéhyde.



Aldéhyde benzoïque.

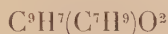
A partir d'un certain moment il y a, comme on le voit, rupture de la chaîne allylique et formation d'aldéhyde benzoïque ; c'est aussi ce que l'on a par les oxydants énergiques.

*
* *

L'aldéhyde cinnamique est le principe de l'essence de cannelle, elle s'y trouve en quantité assez abondante pour qu'on puisse l'extraire industriellement.

Une observation curieuse est celle d'Ossikowzky (1) qui aurait constaté la présence de l'aldéhyde cinnamique dans les produits de la digestion de la fibrine par le pancréas.

L'acide cinnamique se trouve dans le styrax ainsi que dans la tige et les feuilles du *globularia vulgaris*; la feuille des cocas contient la cinnamyl-cocaïne. La facilité avec laquelle l'aldéhyde cinnamique s'oxyde doit faire supposer que l'acide correspondant se trouvera là où préexiste l'aldéhyde. Mais cet acide cinnamique se combinera à son tour avec l'alcool non encore oxydé ou avec d'autres alcools qui l'accompagnent souvent. C'est ainsi que la formation d'un cinnamate dans le baume du Pérou :



ainsi que celle du cinnamate de benzyle qui a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (2) :



pourraient être expliquées. La présence du radical benzyle dans les substances contenant le radical cinnamyle n'a rien qui doive nous surprendre, étant donné que l'expérience a prouvé qu'un degré avancé d'oxydation transformait ce dernier en dérivé benzoïque. Cette hypothèse est acceptable, étant donnée la rapidité avec laquelle l'oxygène gazeux est absorbé par l'aldéhyde cinnamique.

(1) *Berichte der Deut. Chem. Gesellschaft*, t. 13, 326.

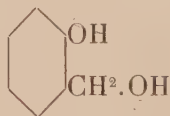
(2) Littérature : Frémy, *Ann. de phys. et de chim.* (2) t. 70, p. 184 ; Plantamour, *Ann. der Pharm.* t. 27, p. 231 ; Scharling, *Ann. de phys. et de chim.* t. 47, p. 387 ; Kraut, *Ann. der Chem. und Pharm.* t. 107, p. 208 ; Deville, *ibid.*, t. 74, p. 230.

§ 2. ALCOOLS A FONCTION PHÉNOLIQUE

Dans la série des alcools phénoliques, on se trouve en présence d'un hydroxyle lié à un noyau aromatique, tandis qu'un deuxième hydroxyle est placé dans une chaîne latérale fonctionnant comme dans les alcools de la série grasse.

Afin d'étudier quelle serait l'influence de l'action du contact de la spirale de platine sur de semblables produits, nous avons choisi un des trois alcools oxybenzyliques isomères et nous nous sommes adressé à celui qui était le plus commode à se procurer, la saligénine.

La saligénine ou alcool o-oxybenzylique répond à la formule :



dans laquelle l'hydroxyle du noyau aromatique et la chaîne latérale se trouvent en position ortho.

Théoriquement, par oxydation, elle peut donner l'aldéhyde salicylique $C^6H^4(OH)CHO$ et l'acide salicylique $C^6H^4(OH)CO^2H$.

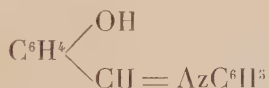
Essai. — La saligénine bout à haute température; on ne peut songer à l'entraîner ainsi sans courir le risque de la décomposer et de la transformer en salirétine.

Nous avons donc, pour éviter cet inconvénient, employé un courant de vapeur d'eau sous pression ré-

duite. 25 grammes de saligénine d'un point de fusion de 82° et présentant des caractères de pureté suffisants ont pu être ainsi entraînés dans l'espace de 4 heures.

Pour séparer et caractériser l'aldéhyde salicylique, nous avons traité par l'éther le mélange des liquides qui se trouvaient dans tous les récipients condenseurs. La solution étherée contenant l'alcool n'ayant pas réagi et l'aldéhyde a été additionnée successivement de deux fois le quart de son poids d'une solution concentrée de bisulfite de potassium. Par le refroidissement, on a obtenu une masse cristalline formée d'aiguilles d'aspect nacré qui, chauffées en présence d'une solution d'acide sulfurique étendu, ont donné par distillation quelques grammes d'un liquide qui a passé dans une nouvelle rectification à température de 180° à 200°. Le rendement en alcool transformé en faisant le calcul d'après la combinaison bisulfitique serait de 5,80 pour 100. Étant donnée la petite quantité de produit obtenu nous avons cherché à l'identifier avec l'aldéhyde salicylique par des réactions caractéristiques.

L'eau d'aniline agitée avec une solution aqueuse très étendue du liquide obtenu a donné un précipité blanchâtre qui peu à peu s'est réuni en un précipité huileux. Ce corps correspond à la base signalée par Schiff :



Agitée avec de l'hydrate de plomb fraîchement préparé, la solution étendue du même liquide a laissé déposer une poudre cristalline. Le sous-acétate de

plomb a donné un précipité cristallin qui correspond au sel basique :



signalé dans la littérature chimique (1).

Enfin nous avons terminé l'analyse qualitative du produit en le transformant en hydrosalicylamide :



selon les indications de Ettling (2) en faisant agir le liquide sur l'ammoniaque d'après la réaction :



*
* * *

Il en résulte donc que, selon la règle que nous avons observée dans le courant de nos essais, l'oxydation par le contact d'une spirale de platine peut se limiter à l'aldéhyde sans formation d'acide correspondant.

Tel n'est point le cas lorsqu'on essaye d'oxyder la saligénine par de la mousse de platine en présence d'un excès d'air.

Si l'on abandonne dans une capsule plate un mélange formé de saligénine et de ponce à la mousse de platine, on obtient contrairement à l'essai précédent, presque uniquement de l'acide salicylique. Cela est normal puisque l'on opère en présence d'un grand excès d'air et de surface oxydante.

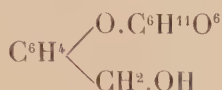
Le même résultat a été obtenu en faisant passer un courant d'air sur de la ponce au noir de platine.

(1) WURTZ. *Dict.*, II, p. 1396.

(2) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. 35, p. 261.

Le radical salicyle existe dans la nature combiné à divers états :

La salicine :



est considérée comme un glucoside de la saligénine. Elle existe dans plusieurs espèces de saules et de peupliers. Elle a pu être extraite du *Salix helix* (1), du tremble (2) (*Populus tremula*), du peuplier d'Athènes (*Populus græca*), du *Salix fissa* et du *Salix amygdalinà*.

On a encore trouvé la salicine dans le *Castoreum* (3) et dans les bourgeons de la *Spiræa ulmaria* (4).

D'après Piria (5) ce glucoside se dédouble en glucose et en saligénine d'après la formule :



La salicine elle-même est assimilable aux éthers que nous sommes arrivés à décomposer sous l'influence catalytique : on peut en faire la preuve expérimentale au moyen de l'appareil d'oxydation par le noir de platine. Nos observations viennent donc confirmer l'hypothèse faite par Peschier (6), d'après laquelle il se formerait de l'aldéhyde salicylique dans les bourgeons floraux de la *Reine des prés* à la suite de l'oxydation de la salicine.

(1) LEROUX. *Ann. de chimie et de physique*, t. 43, p. 440.

(2) BRACONNOT. *Ann. de chimie et de physique*, t. 44, p. 296.

(3) VOLHLER. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. 67, p. 260.

(4) PESCHIER. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 44, p. 418.

(5) PIRIA. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 49, p. 281 et 14, p. 257.

(6) *Ann. de phys. et de chim.*, t. 44, p. 418.

Si nous continuons la recherche du radical salicyle dans les végétaux nous le trouvons à l'état d'aldéhyde salicylique non seulement dans les fleurs de la *Spiræa ulmaria*, mais aussi dans les parties vertes d'un grand nombre d'autres plantes (*Spiræa digitata*, *lobata*, *filipendula*) ; comme pour l'essence d'amandes amères il doit prendre naissance par le dédoublement d'une substance analogue à l'amygdaline.

Quant à l'acide salicylique qui pourrait provenir de l'oxydation plus avancée de la saligénine, il n'a pas été signalé à l'état de liberté dans les végétaux. La toxicité de ce produit vis-à-vis des moisissures et son pouvoir antifermentescible font supposer que des quantités notables d'acide salicylique à l'état de liberté dans les plantes s'opposeraient à leur développement.

Mais on le rencontre souvent à l'état éthérifié notamment dans le *Gaultheria procumbens* dont l'essence est constituée pour les neuf dixièmes par du salicylate de méthyle.

Pour expliquer cette éthérification, on peut admettre la présence à un moment donné de l'alcool méthylique qui se combinerait ainsi avec l'aldéhyde salicylique à l'état naissant. La présence de l'alcool méthylique a été, en effet, signalée dans les végétaux : nous avons pu la déceler dans certaines eaux-de-vie de marc (1). Des travaux plus récents (2) ont confirmé la formation de l'alcool méthylique dans un grand nombre de cas.

Dans l'organisme, le processus du dédoublement et de l'oxydation de la saligénine est le même que celui

(1) TRILLAT. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 1899, p. 438.

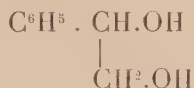
(2) WOLFF, *Revue de chimie analytique*, 1901 p. 167.

que nous offrent les expériences *in vitro*. De son côté, la salicine s'y convertit en aldéhyde et acide salicyliques (1); d'après Weith, elle est éliminée par l'urine, partie en nature, partie à l'état d'acide salicylique.

§ 3. ALCOOLS PLURIVALENTS

Parmi les alcools plurivalents de la série aromatique, nous nous sommes adressé pour nos essais au phénylglycol. Cet alcool $C^6H^{10}O^2$ fond à 67° - 68° ; il est facilement entraînable par la vapeur d'eau sans se décomposer. C'est cette propriété que nous avons utilisée pour faire l'essai d'oxydation par l'action de contact à haute température en ayant soin toutefois de remplacer le tube étroit par un tube de diamètre plus considérable afin d'éviter les obstructions.

Si l'on considère la formule du phénylglycol :



les produits immédiats d'oxydation peuvent être les suivants :

1° L'aldéhyde $C^6H^5.CHOH.CHO$ qui n'est pas encore connue et pourrait se former d'après la réaction suivante :



(1) LAVERAN et MILLON. *Ann. de chim. et de phys.*, t. 12, p. 145.

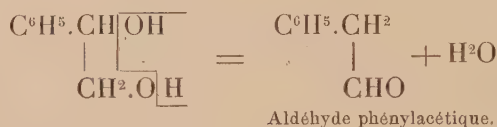
2° Le benzoylcarbinol :



3° L'acide phénylglycolique :



A côté de ces produits normaux d'oxydation, on pourrait encore ajouter des dérivés aldéhydiques dont la naissance pourrait être attribuée à une condensation interne comme celle de la β -pinacoline (aldéhyde phénylacétique) :



enfin l'aldéhyde benzoïque (1) dont on aurait constaté la formation dans l'oxydation du phénylglycol par le permanganate de potasse.

Remarquons que dans les deux premiers cas, c'est-à-dire dans la formation de l'aldéhyde phénylglycolique et dans celle du benzoylcarbinol, la quantité d'oxygène utilisée est la même. Il y a donc à envisager quelle sera la sélection opérée, sur quel groupement se portera l'oxygène.

Essai. — Un simple courant d'air dans du phénylglycol fondu ne suffit pas à entraîner suffisamment le produit, il faut y joindre un courant de vapeur d'eau.

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, t. I, p. 700.

25 grammes de phénylglycol ont été entraînés par ce procédé; les liquides condensés ont été épuisés par l'éther et la solution éthérée, traitée par le bisulfite de soude. Après avoir décomposé la solution bisulfitique, on a isolé par distillation une petite quantité d'un produit aldéhydique ou cétonique qui s'est uni à chaud à la phénylhydrazine pour donner une osazone cristallisée en paillottes jaunes peu solubles dans l'alcool froid, fondant à 155°-156°. (La phénylglyoxalosazone d'après les auteurs fond à 156°).

Le produit d'oxydation renferme donc au moins l'un des 3 corps prévus par la théorie : nous espérons dans un travail ultérieur pouvoir établir la nature de l'aldéhyde obtenue.

CHAPITRE XIII

ÉTUDE DE L'ACTION DE CONTACT SUR DIVERSES COMBINAISONS. CONCLUSIONS

Acétal. — Bromure d'éthyle. — Acétate d'éthyle. — Acétone. — Éther.

§ 1. GÉNÉRALISATION DES RÉACTIONS DE CONTACT

Nous avons déjà vu, à propos du méthylal, que sous l'influence de l'action de contact, cette combinaison pouvait être dissociée en aldéhyde et en alcool :



Cette expérience nous permet d'acquérir la notion que l'action de contact ne se borne pas seulement à des oxydations mais qu'elle peut jouer le rôle d'agent de dissociation.

Nous avons étudié cette action sur quelques dérivés de l'alcool éthylique et les résultats obtenus sont suffisants pour indiquer que cette propriété de dissociation due au contact de la spirale de platine est générale.

Nous avons borné nos essais à l'étude des dérivés suivants : acétal, bromure, acétate et benzoate d'éthyle, éther. Enfin nous avons été amené à étudier l'action de contact sur l'acétone à propos de sa formation dans l'oxydation de l'alcool butylique tertiaire.

Acétal $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$

L'acétal entraîné par un courant d'air sur la spirale de platine portée au rouge est dissocié partiellement.

Pour le démontrer, on s'est servi de l'appareil déjà décrit. 20 centimètres cubes d'acétal entraîné ont fourni 3 grammes d'éthylidène-aniline. On a pu isoler par distillation une petite quantité d'alcool éthylique.

Dans les produits obtenus, nous avons constaté la présence d'acide acétique.

L'expérience répétée avec le noir de platine a donné des résultats analogues (formation d'aldéhyde, d'alcool et d'acide acétique). Ces résultats confirment donc ceux qui avaient été donnés par le méthylal (voir plus haut).

Bromure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de bromure d'éthyle dans un tube chauffé au rouge sombre, on obtient (1) de l'éthylène et de l'acide bromhydrique gazeux.

Si la chaleur est plus considérable, l'éthylène se détruit à son tour et il se dépose du charbon. Des résultats analogues furent trouvés avec le chlorure d'éthyle et l'iodure d'éthyle (Kopp).

Essai. — On a opéré sur 50 centimètres cubes de bromure d'éthyle préalablement purifié par distillation et lavage avec une solution de carbonate de sodium. Pendant la durée de l'opération, on n'a pas constaté l'incandescence de la spirale de platine.

L'appareil récepteur se composait de deux flacons

(1) LÖWIG, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. III, p. 391.

vides, d'un flacon renfermant de l'eau, d'un 3^e flacon vide, enfin d'un flacon contenant 100 centimètres cubes de soude déci-normale. Dès le début de l'opération, on constate la formation de vapeurs acides dans les flacons vides : ces vapeurs sont constituées en grande partie par de l'acide bromhydrique. Si on fait un prélèvement dans le flacon contenant de l'eau et qu'on l'additionne d'eau d'aniline on voit se former un dépôt abondant d'éthylidène-aniline. Enfin on peut constater simultanément comme sous-produits, la formation d'acides acétique et carbonique.

Pour mieux s'en rendre compte, on a dosé l'acidité totale des produits condensés, puis on a fait un dosage spécial de l'acide bromhydrique libre : la différence représentait l'acide acétique et l'acide carbonique combinés à la soude. On a obtenu 2,5 pour 100 d'acide bromhydrique régénéré et un peu moins de 1 pour 100 d'acides acétique et carbonique.

Si l'on admet que l'aldéhyde acétique provient de l'alcool régénéré, le poids de celui-ci a été de 6,3 pour 100, en se basant sur le poids de l'éthylidène-aniline obtenue.

Ces deux résultats ne sont pas dans des proportions moléculaires; cela n'a rien d'étonnant. Les chiffres que nous avons donnés ne sont que des minimum; nous avons voulu seulement pour affirmer le principe, constater que l'on obtenait des quantités pondérables de produits dissociés.

Le restant du mélange était constitué par du bromure d'éthyle non transformé.

Acétate d'éthyle $C^2H^5.C^2H^3O^2$

L'acétate d'éthyle vendu dans le commerce contient toujours de l'alcool. Pour le séparer, nous lui avons fait subir plusieurs purifications.

On a entraîné 25 centimètres cubes d'acétate d'éthyle pur par un courant d'air sec sur la spirale de platine chauffée au rouge.

Après quelques secondes, le platine reste incandescent pendant toute la durée du passage des vapeurs d'acétate d'éthyle.

L'appareil récepteur était, comme dans le cas précédent, composé d'une série de flacons dont le contenu a été analysé après l'opération.

L'alcool éthylique étant calculé d'après le poids d'éthylidène-aniline formée, on a régénéré: alcool éthylique 5 pour 100, acide acétique 4 pour 100.

En calculant d'après le poids d'alcool régénéré, la proportion minima d'acétate d'éthyle dissocié aurait donc été d'environ de 10 pour 100.

Le *benzoate d'éthyle* $C^6H^5COO.C^2H^5$ a la propriété de maintenir également la spirale de platine à l'état incandescent, lorsque l'on fait passer ses vapeurs mélangées d'air dans l'appareil. On a constaté la formation d'aldéhyde acétique et celle de l'acide benzoïque.

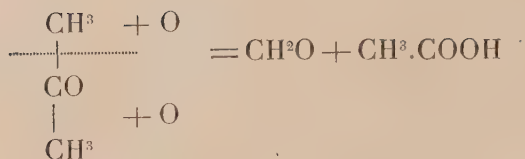
Acétone $(CH^3)_2CO$.

Il est connu que l'acétone oxydée par les agents chimiques, donne de l'acide acétique. On n'a pas signalé la production d'une aldéhyde.

L'action de la spirale de platine se manifeste d'une façon frappante sur l'acétone ordinaire.

L'incandescence est obtenue avec la plus grande facilité comme dans le cas de l'alcool méthylique.

Dans les produits d'oxydation obtenus, nous avons constaté la présence de l'aldéhyde formique en même temps que celle de l'acide acétique. On peut expliquer la décomposition de l'acétone d'après la réaction suivante :



Une molécule d'oxygène donnerait naissance à la formaldéhyde par l'oxydation de l'un des CH^3 , l'autre groupe méthyle restant soudé au résidu ---CO--- donnerait l'acide acétique.

Nous avons vu plus haut que la connaissance de cette réaction nous a été d'une grande utilité car elle nous a permis de connaître l'origine de la formation de la formaldéhyde dans l'oxydation de certains alcools.

Éther $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$

L'incandescence d'une spirale de platine sous l'influence des vapeurs d'éther est déjà un phénomène connu. Coquillon l'a notamment observé (1).

D'après certains auteurs, notamment d'après Schützenberger (2), on aurait observé dans les produits de la décomposition pyrogénée de l'éther la formation de l'acide et de l'aldéhyde acétique. A la chaleur rouge, l'éther donne naissance à un mélange gazeux renfermant beaucoup d'acétylène.

L'expérience de l'oxydation de l'éther est facile à faire en se conformant au mode opératoire suivant qui évite tout danger d'explosion.

On choisit un tube légèrement coudé d'une longueur de 25 à 30 centimètres sur 5 millimètres de diamètre et dont l'une des extrémités est soudée à un autre tube plus large (2 centimètres environ). On place une

(1) COQUILLON, *Comptes rendus*, t. 57, p. 444.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, t. 3, p. 482.

petite spirale de platine dans l'intérieur du tube étroit en ayant soin de la disposer entre deux petits rouleaux de toile de cuivre.

Dans l'intérieur du large tube, on met un rouleau de toile de cuivre de 7 à 8 centimètres de longueur préalablement trempé dans l'éther. On fait le vide d'un côté en même temps que l'on chauffe la spirale jusqu'à ce que l'incandescence se produise.

Comme produits principaux d'oxydation nous avons caractérisé l'aldéhyde formique et l'acide acétique.

La réaction fournit donc les mêmes produits que dans le cas précédent. La molécule d'oxyde d'éthyle subirait une rupture l'un des résidus fournissant l'aldéhyde et l'autre l'acide.



A la suite de ce résultat, nous avons été amené à nous demander si dans certaines circonstances, un groupement éthylique ne pouvait pas être transformé en formaldéhyde. En faisant passer des vapeurs d'aldéhyde acétique pure en présence d'un grand excès d'air sur la spirale de platine portée au rouge cerise, nous avons réussi à obtenir des quantités appréciables de formaldéhyde. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que ce corps se produise dans un grand nombre de cas.

Les quelques exemples que nous donnons sont suffisants pour permettre de conclure que l'action chimique de la spirale de platine s'applique non seulement aux alcools mais aussi à leurs combinaisons.

CONCLUSIONS

I

L'étude générale de l'action de contact par une spirale incandescente sur les diverses séries chimiques peut être abordée en utilisant les principes de l'appareil que nous avons exposé.

Les principales conditions dont on doit tenir compte sont les suivantes :

1° Refroidissement immédiat des vapeurs expérimentées après leur passage sur la spirale ;

2° Les surfaces de contact doivent être limitées afin d'éviter la formation de produits de pyrogénéation ;

3° Le passage d'un courant électrique dans la spirale de platine est d'une grande utilité pour amorcer la réaction et pour porter ou maintenir cette spirale à une température optima.

II

Au moyen des méthodes décrites, il est possible de limiter la réaction en diminuant la formation de produits de pyrogénéation ; nous avons montré la différence qui existait entre ces derniers et les produits immédiats résultant de l'action catalytique.

III

Cette étude a prouvé que tous les alcools de la série grasse et de la série aromatique subissaient l'influence de l'action oxydante de la spirale de platine. Cette action est bien différente selon la nature de l'alcool.

a) Les alcools primaires ont donné l'aldéhyde correspondante ;

b) Les alcools secondaires, une cétone ;

c) Quant aux alcools tertiaires, ils ont fourni principalement la cétone immédiatement inférieure et de l'aldéhyde formique ;

d) La réaction est plus compliquée avec les alcools plurivalents et les alcools non saturés. Le glycol et la glycérine donnent des dérivés aldéhydiques parmi lesquels l'aldéhyde formique provenant probablement d'une réaction secondaire ;

e) Il en est de même des alcools non-saturés, tels que l'alcool allylique qui s'est oxydé en acroléine, glyoxal et aldéhyde formique.

IV

Contrairement à l'opinion de plusieurs chimistes, l'eau n'est pas un obstacle aux phénomènes chimiques dus à l'action de contact. Bien plus, elle semble même la favoriser dans plusieurs cas (Expérience de l'alcool éthylique).

V

La température à laquelle commence à s'exercer l'action de contact avec la spirale de platine est inférieure à 200°. Cela a été du moins vérifié pour les premiers termes des alcools de la série grasse.

Nous avons vu d'autre part, que l'incandescence pouvait être provoquée bien en dessous de la température du rouge sombre.

VI

Dans la plupart des cas étudiés, la chaleur dégagée par l'oxydation des alcools ou par leur désagrégation moléculaire est capable de maintenir la spirale de platine à l'état incandescent. L'exemple de la glycérine indique suffisamment que ce phénomène est bien plus général qu'on ne le pense.

VII

Nos expériences démontrent qu'un grand nombre de corps poreux sont susceptibles d'oxyder les alcools.

L'oxydation par le noir de platine, par rapport à la spirale, donne les mêmes produits mais en proportions différentes parce que la surface de contact est plus considérable ; l'action se rapproche davantage de celle des agents chimiques. Aussi dans ces essais on a obtenu fréquemment des acides et des éthers au lieu d'aldéhydes.

VIII

Le processus d'oxydation que nous avons observé est le suivant. Dans le cas d'une oxydation modérée (température rouge sombre, excès de vapeur d'alcool par rapport à l'oxygène) la réaction est nettement limitée à la formation de l'aldéhyde correspondante avec une proportion plus ou moins grande d'acétal, au moins pour les premiers termes des alcools de la série grasse.

Une oxydation plus énergique (température rouge

blanc, excès d'oxygène) a pour effet de transformer l'aldéhyde en acide correspondant qui lui-même est facilement dissocié : on obtient, à côté de l'acide acétique, de l'acide carbonique terme ultime d'oxydation et de l'aldéhyde méthylique dans beaucoup de cas.

Comme produits secondaires, nous avons pu signaler la formation d'éther résultant de la combinaison de l'acide avec l'alcool. A une température plus élevée on obtient surtout des produits de pyrogénéation, notamment des hydrocarbures,

IX

Dans le courant des expériences, les résultats obtenus permettent de supposer que la spirale de platine s'est comportée tantôt comme un agent d'oxydation, tantôt comme un agent de condensation, tantôt enfin comme agent de dissociation. Toutefois dans ce cas il y a lieu de tenir compte de la part qui revient à la dissociation due à l'élévation de température de la spirale.

Tous ces phénomènes ont lieu avec élimination ou avec fixation d'eau : l'action de contact a donc été tantôt oxydante tantôt hydrolysante.

Enfin, il est utile d'observer que la présence de l'eau n'est pas un obstacle à l'action de contact.

X

Cette étude a permis de se rendre compte de la présence des acétals méthyléniques dans certains produits d'origine végétale dans lesquels notre procédé de recherche d'alcool méthylique avait révélé l'existence de cet alcool.

Elle explique la formation de l'aldéhyde éthylique

dans la fabrication de l'alcool ordinaire et par suite celle de l'acétal éthylénique, dont la présence avait été contestée : elle éclaire d'un nouveau jour la question de l'éthérification ou plutôt du vieillissement des alcools.

Le processus d'oxydation alcool-aldéhyde-acide avec ses termes intermédiaires, acétals et éthers, la réversibilité des réactions, la polymérisation des aldéhydes naissantes sous l'influence de la lumière et de traces infinitésimales de sels minéraux peuvent aider à expliquer la formation d'un grand nombre de corps dans les produits d'origine animale et végétale. L'oxydation des alcools dans la nature, de même que dans notre procédé, ayant lieu en présence d'un grand excès d'oxygène par rapport à cet alcool ou à son dérivé, il s'ensuit que l'aldéhyde est peu à peu oxydée en acide : cet acide se combine à son tour avec l'alcool pour former les éthers que l'on rencontre si souvent.

C'est un acheminement vers un système d'équilibre plus complet.

XI

Ce n'est pas uniquement à une élévation de température qu'est due la formation des aldéhydes par par action de contact : l'échauffement de la spirale a surtout pour effet de modifier la structure moléculaire du platine et de permettre à celui-ci de s'adapter en quelque sorte à la réaction. Cet amorçage a été plusieurs fois constaté. L'action de contact dite à haute température se ramène donc au cas de l'action de contact à froid, et nous pensons que les théories qui les expliquent s'appliquent aux deux cas.

XII

On peut supposer qu'il existe une certaine analogie entre le processus d'oxydation de la nature et celui que nous venons d'indiquer. Ces analogies, nous les avons fait ressortir plusieurs fois au cours des essais.

Ce n'est que par une étude plus approfondie de l'action de contact sur d'autres séries chimiques, notamment sur les hydrocarbures et les composés azotés (1), que nous pourrions en avoir une notion plus certaine.

(1) Ces études sont en cours d'exécution.



TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Des phénomènes catalytiques.

Phénomènes catalytiques et actions de contact. — Résumé des principales théories émises et critiques diverses. — Distinction entre les produits des réactions de contact et ceux de la pyrogénéation. / . . . 1

CHAP. II. — Appareil pour l'étude générale des actions de contact.

Conditions que doit remplir un appareil d'étude pour les actions de contact. — Principe d'un appareil nouveau. — Description, fonctionnement et conduite d'une expérience. 16

CHAP. III. — Étude de l'action de contact sur les séries alcooliques.

Étude des phénomènes catalytiques des alcools. — Traitement des produits d'oxydation. — Oxydation des alcools par action de contact. — Importance de cette étude et division. 29

CHAP. IV. — Alcool méthylique.

Historique. — Étude des produits d'oxydation. — Influence de l'air. — Influence de l'eau : appareil d'étude pour la détermination de l'incandescence. — Influence des corps poreux : appareil d'étude. . . 43

CHAP. V. — Applications.

Contribution aux théories émises sur le rôle de la formation des hydrates de carbone par la formaldéhyde. 59

CHAP. VI. — Recherche de l'alcool méthylique et de la formaldéhyde.

I. ALCOOL MÉTHYLIQUE. — Principe d'une méthode de recherche de

l'alcool méthylique. — Recherche dans l'alcool éthylique et les spiritueux. — Recherche de l'alcool méthylique dans les produits d'origine végétale.	69
II. RECHERCHE DE LA FORMALDÉHYDE. — Recherche et dosage de la formaldéhyde isolée. — Dosage en présence de l'aldéhyde éthylique. — Formaldéhyde polymérisée. — Dosage en présence du méthylal. — Dosage du méthylal.	85
CHAP. VII. — Alcool éthylique.	
Oxydation de l'alcool éthylique. — Étude des produits d'oxydation. — Influence des substances de contact. — Influence de l'air. — Applications diverses.	94
CHAP. VIII. — Séries propylique et butylique.	
Alcool propylique primaire. — Oxydation d'un alcool secondaire. — Oxydation des 4 alcools de la série butylique. — Exemple d'oxydation d'un alcool tertiaire. — Considérations diverses.	114
CHAP. IX. — Essais sur les alcools amyliques supérieurs.	
Alcools amyliques, heptylique et octyliques. — Considérations et analogies diverses.	135
CHAP. X. — Alcools non saturés. — Alcools plurivalents.	
Alcool allylique. — Glycols éthylénique et propylénique. — Glycérine.	151
CHAP. XI. — Oxydation des alcools des séries aromatiques.	
Alcools benzylique. — Dosage de l'aldéhyde benzoïque. — Hypothèse sur le processus d'oxydation. — Alcool cuminique.	170
CHAP. XII. — Alcools aromatiques non saturés et plurivalents.	
Alcool cinnamique. — Phénylglycol. — Saligénine.	181
CHAP. XIII. — Étude de l'action de contact sur diverses combinaisons.	
Acétal. — Bromure d'éthyle. — Acétate d'éthyle. — Acétone. — Éther. CONCLUSIONS.	194

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Sur les phénomènes de colorations interférentielles
dans les plaques photographiques.*

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 mai 1901.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. DARBOUX.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 15 mai 1901.

Le Vice-Recteur

de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

CHARTRES. — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT.

TRILLAT.

14



CHARTRES. — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT.